



Spectroscopie optique de nano-objets individuels : effets d'environnement, de forme et d'orientation

Etienne Pertreux

► To cite this version:

Etienne Pertreux. Spectroscopie optique de nano-objets individuels : effets d'environnement, de forme et d'orientation. Optique [physics.optics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10215 . tel-01355207

HAL Id: tel-01355207

<https://theses.hal.science/tel-01355207>

Submitted on 22 Aug 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON,

Délivrée par l'université Claude Bernard Lyon 1,
École Doctorale Physique et Astrophysique

Diplôme du Doctorat (arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 30 Octobre 2015, par
Etienne PERTREUX

Spectroscopie optique de nano-objets individuels : effets d'environnement, de forme et d'orientation

Directrice de thèse : Mme Natalia DEL FATTI

Jury de soutenance :

M.	Joël	BELLESA	<i>Président</i>
M.	Yannick	DE WILDE	<i>Rapporteur</i>
M.	Pierre	LANGOT	<i>Rapporteur</i>
Mme.	Angela	VELLA	<i>Examinatrice</i>
Mme.	Natalia	DEL FATTI	<i>Directrice de thèse</i>
M.	Fabrice	VALLÉE	<i>Invité</i>

Remerciements

Je souhaite remercier, dans un premier temps, la directrice Marie-France Joubert et le directeur adjoint Alfonso San Miguel de m’avoir accueilli au sein de l’Institut Lumière Matière (ILM) pour réaliser ma thèse.

Ma thèse a été effectuée au sein de l’équipe *FemtoNanoOptics*, dirigée par Natalia Del Fatti et Fabrice Vallée. Je tiens donc à les remercier de m’avoir accepté dans leur équipe. En particulier, je remercie Natalia Del Fatti pour avoir été ma directrice de thèse, pour son écoute et pour son impulsion à toujours me pousser plus loin.

Les deux membres permanents de l’équipe sont également à remercier : Paolo Maioli pour nos discussions quelles soit scientifiques ou plus légères, et Aurélien Crut pour sa rigueur scientifique, ses innombrables lectures et relectures de mon manuscrit et sa lecture journalière de l’horoscope qui permet à toute l’équipe un moment de détente à la pause café.

De plus, je souhaite remercier les anciens doctorants de l’équipe avec qui j’ai eu plaisir à travailler : Anna Lombardi qui m’a introduit au montage SMS, à la *magie* de l’OPO et à la microscopie électronique, et qui m’a surpris par sa motivation sans faille, et Tatjana Stoll travailleuse invétérée et camarade de salle de manip. J’ai une petite pensée pour Jean-Christophe Blancon, collègue de salle de manip, surprenant par son calme et sa résolution sans faille, et pour Fabio Medeghini, le nouveau doctorant italien de l’équipe. Je tiens également à remercier Mike Hettich, post-doctorant, pour nos discussions scientifiques et parfois un peu geek et Chloé Barraud, amie et stagiaire de l’équipe pendant 4 mois.

La recherche est aussi une histoire de collaborations avec d’autres équipes de recherche. Une grande partie de mes travaux de thèse ont été réalisés au sein du projet ANR UNIT-3D : je tiens donc à remercier l’équipe Mona Tréguer-Delapierre (ICMCB, Bordeaux), en particulier aux différents doctorants et post-doctorants qui ont synthétisés les nano-objets

métalliques étudiés durant ma thèse, et l'équipe d'Ovidiu Ersen (IPCMS, Strasbourg), en particulier Charles Hirlimann, Dris Ihiawakrim et Ileana Florea, pour leurs travaux sur la tomographie électronique qui nous a permis de confirmer les mesures optiques réalisées au cours de ma thèse. De même, je remercie Angela Vella, Deodatta Shinde et Jonathan Houard, les membres du groupe de *Physiques des Matériaux* de l'université de Rouen, spécialistes de la sonde atomique tomographique et de la fabrication de nanopointes. Concernant les échantillons de nanofils, deux équipes sont à remercier : l'équipe *Physique des nanostructures et émission de champ* (ILM), en particulier Stephen Purcell et Arnaud Derouet (doctorant) et l'équipe *Elaboration et Physique des Structures Epitaxiées* (C2N, ex-LPN, à Marcoussis) notamment Jean-Christophe Harmand.

Une partie de ma thèse consistait à l'imagerie électronique des nano-objets étudiés. Elle était réalisée soit avec un microscope électronique à transmission (MET) soit avec un microscope électronique à balayage (MEB). Je tiens donc à remercier Nicholas Blanchard, ingénieur de recherche, responsable du MET de l'institut pour son aide, ses conseils et son assistance en cas de problème avec le microscope. De même, je remercie le *CT μ* et Xavier Jaurand, pour m'avoir permis d'utiliser leur MET quand celui de l'institut était en travaux. Concernant le MEB, je remercie Pascal Vincent, responsable de la plateforme *Nanofils et Nanotubes Lyonnaise*, pour m'avoir initié au microscope et pour le temps qu'il a pris sur ses propres recherches pour m'aider et me diriger.

Finalement, je remercie les différents gestionnaires (Véronique, Françoise, Aurélie), techniciens et informaticiens de l'institut avec lesquels j'ai eu plaisir de travailler et de discuter. De même, je remercie les différents doctorants, maîtres de conférence et professeurs que j'ai eu l'occasion de rencontrer, de discuter ou avec lesquels j'ai travaillé au cours de ma thèse.

Table des matières

1	Propriétés optiques et électroniques de nano-objets métalliques	4
1.1	Propriétés électroniques et optiques de métaux et semi-conducteurs massifs	4
1.1.1	Propriétés électroniques des métaux massifs	6
1.1.2	Propriétés optiques des métaux massifs	8
1.1.2.a)	Électromagnétisme dans les métaux	8
1.1.2.b)	Modèle de Drude : contribution intrabande	9
1.1.3	Propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs	10
1.2	Propriétés optiques de nano-objets métalliques	13
1.2.1	Considérations énergétiques	13
1.2.2	Réponse optique d'une nanosphère dans l'approximation quasi-statique	15
1.2.3	Réponse optique d'une nanosphère : théorie de Mie	20
1.2.4	Réponse optique d'une nanoparticule sphéroïdale	20
1.3	Dynamique de relaxation d'un nanosystème métallique hors-équilibre . . .	25
1.3.1	Mécanismes de relaxation	25
1.3.2	Modélisation de la relaxation électronique	27
1.3.3	Évolution temporelle de la réponse optique	28
1.4	Conclusion	28
2	Microscopie optique et électronique de nanoparticules uniques	30
2.1	Panorama des techniques de détection optique de nanoparticules métal- liques uniques	31
2.2	Détection et spectroscopie de nanoparticules uniques	32
2.2.1	La spectroscopie par modulation spatiale (SMS)	32
2.2.2	Dispositif expérimental : montage et calibration	37

2.2.2.a)	Montage expérimental	37
2.2.2.b)	Détermination quantitative de σ_{ext} : calibration du montage	37
2.2.3	Sources laser	41
2.2.3.a)	Laser Titane-Saphir	41
2.2.3.b)	Génération de seconde harmonique	41
2.2.3.c)	Oscillateur paramétrique optique	42
2.2.4	Combinaison SMS et Pompe-Sonde	45
2.3	Préparation et caractérisation des nano-objets étudiés	47
2.3.1	Préparation des nano-objets étudiés	47
2.3.2	Microscopie électronique	48
2.3.2.a)	Microscope électronique à balayage	48
2.3.2.b)	Microscope électronique à transmission	49
2.3.3	Tomographie électronique	51
2.4	Modélisation numérique de la réponse optique	52
2.4.1	Limites de la théorie de Mie	52
2.4.2	Méthode des éléments finis	53
2.5	Triple corrélation : optique – imagerie électronique – simulations	55
3	Résonance plasmon de surface de nano-objets uniques déposés : effets d'environnement, d'orientation et de forme	58
3.1	Largeur spectrale de la RPS : état de l'art	59
3.1.1	Introduction	59
3.1.2	Confinement électronique : effets de taille	60
3.1.3	Amortissement et substrat absorbant : état de l'art	61
3.2	Effets de déposition : substrat transparent et absorbant	62
3.2.1	Réponse optique de nanobâtonnets uniques d'or	63
3.2.1.a)	Étude en polarisation	63
3.2.1.b)	Analyse des spectres d'extinction : position et largeur de la RPS	64
3.2.2	Position spectrale de la RPS	66
3.2.3	Largeur spectrale de la RPS	67

3.2.4	Corrélation avec les simulations numériques	68
3.2.4.a)	Indices de réfraction du carbone	68
3.2.4.b)	Simulations numériques	69
3.3	Effets d'orientation 3D	71
3.3.1	Spectres de nano-bipyramides uniques d'or	72
3.3.2	Corrélation avec les simulations numériques	74
3.3.3	Corrélation avec la microscopie électronique 3D	77
3.4	Effets d'encapsulation diélectrique et métallique	78
3.4.1	Nano-bipyramides d'or encapsulées par de la silice	79
3.4.2	Nano-bipyramides d'or encapsulées par de l'argent	81
3.4.3	Corrélation avec les simulations numériques	83
3.5	Particularités observées dans certains spectres d'extinction	85
3.5.1	Contraste partiel en polarisation	85
3.5.2	Résonance additionnelle	86
3.6	Conclusion	87
4	Vibrations acoustiques de nano-objets uniques déposés : effet d'encapsulation	89
4.1	Modélisation des vibrations d'un nano-objet allongé	90
4.1.1	Mécanique des milieux continus	90
4.1.2	Modes propres de vibration	91
4.1.2.a)	Cas d'une nanosphère	91
4.1.2.b)	Cas d'un nano-objet allongé	92
4.1.3	Excitation et détection des modes de vibration en spectroscopie pompe-sonde	94
4.2	Modes de vibration d'une bipyramide d'or nue	95
4.2.1	Signaux pompe-sonde	95
4.2.1.a)	Généralités	95
4.2.1.b)	Puissance de pompe et endommagement de la bipyramide	96
4.2.1.c)	Position de la RPS avant et après pompe-sonde	97
4.2.1.d)	Largeur spectrale de la RPS et oscillations	99

4.2.2	Vibrations : analyse des signaux pompe-sonde	100
4.2.3	Comparaison avec des simulations numériques	101
4.3	Effets d'encapsulation par la silice	103
4.3.1	Description des échantillons	103
4.3.2	Vibrations	105
4.3.2.a)	Périodes	107
4.3.2.b)	Amortissements	109
4.3.3	Refroidissement	110
4.4	Conclusions et perspectives	112
5	Nano-objets uniques allongés : spectroscopie et cartographie d'extinc-	
	tion	113
5.1	Contexte et motivations des études réalisées	113
5.1.1	Émission par effet de champ	113
5.1.2	Sonde atomique tomographique	114
5.1.3	Motivations	115
5.2	Nanofils semi-conducteurs	116
5.2.1	Échantillons	116
5.2.2	Calculs théoriques : cylindre infini	117
5.2.3	Spectroscopie par modulation spatiale de nanofils	119
5.2.4	Images SMS et spectres d'extinction de nanofils semi-conducteurs .	120
5.2.4.a)	Nanofil en silicium	121
5.2.4.b)	Nanofil en phosphore d'indium	123
5.2.4.c)	Nanofil en oxyde de zinc	127
5.2.5	Interaction entre un nanofil et une particule d'or	129
5.2.6	Conclusion et perspectives	132
5.3	Nanopointes métalliques et semi-conductrices	133
5.3.1	Échantillons	134
5.3.2	Cartographie d'extinction des nanopointes	136
5.3.3	Corrélations avec des simulations numériques	140
5.3.3.a)	Profil transverse : effet géométrique	140

5.3.3.b)	Profil longitudinal : effets de composition	143
5.3.4	Conclusion et perspectives	147

Introduction générale

Les propriétés physiques (électroniques, optiques, magnétiques, mécaniques, thermiques) des nanoparticules ont constitué l'objet de nombreuses études au cours des dernières années, à la suite d'avancées majeures dans les techniques de synthèse et les outils de mesure et de modélisation. L'utilisation des nano-objets, en particulier métalliques, dans la vie courante est cependant bien antérieure. En effet, ils étaient notamment insérés dans des verres pour les colorer : on peut citer comme exemple la coupe de Lycurgue (IV^e siècle après J.-C.) ou les vitraux de certaines cathédrales (Moyen-Âge). Faraday fut par la suite (1857) le premier à démontrer l'existence de nanoparticules insérées dans ces matériaux et à réaliser le lien unissant réduction en taille et modification des propriétés optiques. En effet, les nano-objets métalliques présentent un spectre d'absorption dominé par la résonance plasmon de surface (RPS), conséquence de la réduction en taille (confinement diélectrique) et responsable de leur coloration particulière différant fortement de celle des métaux massifs. Durant ces deux dernières décennies, les progrès réalisés dans la synthèse chimique ou physique de ces objets a permis de contrôler finement leurs propriétés optiques en modifiant leur taille, leur forme et leur environnement. De plus, l'étude de nanoparticules individuelles a permis d'obtenir des résultats non perturbés par des effets de moyennage affectant inévitablement les mesures sur des ensembles de nano-objets.

Durant ma thèse, j'ai réalisé des mesures optiques sur des nano-objets uniques grâce à la spectroscopie par modulation spatiale, qui nous permet de les détecter optiquement et de réaliser des spectres et cartographies d'extinction. Ces études optiques ont été systématiquement couplées à la caractérisation morphologique des nano-objets en microscopie électronique, utilisée ensuite dans des simulations numériques, cette approche permettant une comparaison précise entre les réponses optiques expérimentale et théorique des nano-objets. Les échantillons principalement utilisés au cours de cette thèse ont été des

nanoparticules d'or allongées (nano-bâtonnets et bipyramides), nues ou encapsulées par une coquille diélectrique (silice) ou métallique (argent). Des échantillons semi-conducteurs (nanofils et nanopointes) ont également été étudiés. Les résultats obtenus sont détaillés dans les cinq chapitres de ce manuscrit.

Le premier chapitre présente la modélisation des propriétés optiques de nano-objets de géométrie simple, et illustre la manière dont elles sont reliées aux propriétés électroniques et optiques des matériaux massifs. Le lien entre les propriétés (position et largeur spectrales, amplitude) de la RPS de nano-objets métalliques avec leur taille, forme et environnement y est également décrit.

Le second chapitre décrit la caractérisation optique de nano-objets uniques par l'utilisation de la spectroscopie par modulation spatiale. Il souligne le rôle important de la corrélation avec les simulations numériques et celui de l'imagerie électronique bi- voire tridimensionnelle, qui permet d'obtenir une caractérisation fine de la géométrie des nano-objets étudiés. Ensuite, l'étude de la réponse optique de nano-objets métalliques allongés déposés sur un substrat absorbant sera rapportée. On montrera en particulier l'effet variable de cette déposition sur la largeur spectrale de la RPS pour des nano-objets de formes différentes (nanobâtonnets et nanobipyramides) nus ou encapsulés. Les simulations conduites pour les bipyramides révèlent que l'amplitude de l'élargissement de la RPS est contrôlée par deux paramètres géométriques cruciaux : la distance séparant le nano-objet du substrat et son orientation 3D au-dessus de celui-ci, que nous avons pu caractériser tous deux par tomographie électronique. Le quatrième chapitre est consacré aux propriétés vibrationnelles de nano-objets métalliques, que nous avons étudiées par spectroscopie pompe-sonde résolue en temps. Nos études ont notamment abordé l'effet de l'encapsulation diélectrique sur les périodes et le facteur de qualité des modes de vibration de nano-bipyramides d'or déposées sur un substrat. Contrairement à des mesures précédentes en géométrie sphérique, l'analyse des résultats expérimentaux suggère un faible couplage mécanique à l'interface métal-diélectrique. Le chapitre final présente une étude de la réponse optique de nano-objets uniques semi-conducteurs très allongés (nanofils et nanopointes), objets très utilisés dans les expériences d'émission de champ (électronique et ionique). Les mesures menées sur les nanofils ont permis la détermination de leur spectre d'extinction linéaire, qui a été comparé à des calculs théoriques analytiques (théorie de

Mie) pour des cylindres de longueur infinie. La réponse d'une nanoparticule métallique située à l'extrémité d'un nanofil a également été étudiée. La cartographie d'extinction de nanopointes a révélé de grandes différences selon le caractère métallique ou non des pointes, qui ont pu être expliquées qualitativement par un modèle préliminaire.

Chapitre 1

Propriétés optiques et électroniques de nano-objets métalliques

Les matériaux massifs et nanométriques, qu'ils soient semi-conducteurs ou métalliques, présentent des propriétés optiques directement liées à leurs propriétés électroniques.

Dans un premier temps, nous verrons le lien entre les propriétés électroniques et optiques des métaux et des semi-conducteurs massifs. Par la suite, nous décrirons la réponse optique de nano-objets métalliques de géométries simples. En particulier, on mettra en évidence la résonance plasmon de surface. Finalement, on s'intéressera à la relaxation électronique après la mise hors équilibre d'un nanosystème.

1.1 Propriétés électroniques et optiques de métaux et semi-conducteurs massifs

Le cuivre, l'argent et l'or sont considérés comme des métaux nobles. Ils sont constitués d'atomes monovalents avec une configuration électronique semblable, comprenant une sous-couche électronique $(n - 1)d$ pleine et une sous-couche ns occupée par un unique électron (cf. table 1.1). En milieu massif, ces atomes sont organisés selon une structure cristalline cubique à faces centrées avec un paramètre de maille a (figure 1.1).

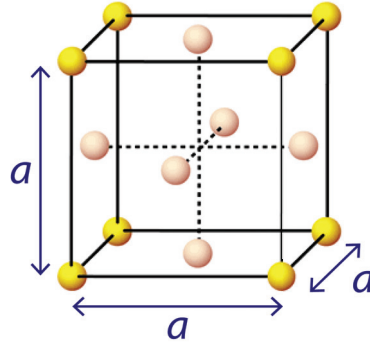


FIGURE 1.1 – Représentation schématique de la structure cristalline cubique à faces centrées de paramètre de maille a .

Métal	Structure électronique	a (Å)	n_e ($\times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$)
Cuivre (Cu)	$[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$	3,61	8,47
Argent (Ag)	$[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$	4,08	5,86
Or (Au)	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^1$	4,07	5,90

TABLE 1.1 – Configuration électronique, paramètre de maille a et densité électronique n_e des métaux nobles [1, 2].

1.1.1 Propriétés électroniques des métaux massifs

Les atomes isolés possèdent des niveaux d'énergie électronique discrets, chacun représentant une orbitale. Dans un solide, les interactions entre atomes entraînent un élargissement des niveaux d'énergie et conduisant à des états électroniques continus en énergie, on parle alors de *bandes électroniques*.

La structure de bandes des matériaux cristallins est décrite théoriquement par l'application du théorème de Bloch pour la résolution de l'équation de Schrödinger appliquée aux électrons, en prenant en compte la périodicité, due au réseau cristallin, du potentiel. La résolution donne alors un ensemble discret (indiqué par p) de bandes d'énergie $E_p(\vec{k})$. Les électrons de cœur sont peu influencés par la présence des autres atomes. Par contre, les électrons sur les couches et les sous-couches les plus hautes en énergie ($(n-1)d$, ns et np dans le cas des métaux nobles) sont fortement influencés. À $T = 0$ K, les bandes sont remplies jusqu'à l'énergie de Fermi E_F , correspondant à l'énergie de l'état électronique occupé le plus haut en énergie à $T = 0$ K.

Deux bandes d'énergie sont importantes pour comprendre les propriétés physiques des matériaux : la *bande de valence*, correspondant à la bande remplie entièrement la plus haute en énergie et la *bande de conduction* correspondant à la bande vide (isolant et semi-conducteur) ou partiellement remplie (métaux) la plus basse en énergie (figure 1.2). Dans le cas des métaux nobles, la bande de valence est formée par l'interaction des orbitales atomiques $(n-1)d$ et la bande de conduction par l'interaction des orbitales atomiques ns et np (figure 1.2). Chaque atome fournit donc un électron (ns^1) à la bande de conduction. La densité d'électrons de conduction est alors définie par :

$$n_e = N_A \frac{\rho_m}{M} \quad (1.1)$$

avec ρ_m la masse volumique du métal et M sa masse molaire (voir table 1.1).

Les électrons de la bande de conduction peuvent être considérés comme des électrons libres de masse effective m^* décrite par une relation de dispersion suivante :

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar k^2}{2m^*} \quad (1.2)$$

La densité $\rho(E)$ d'états des électrons de conduction pour un système tridimensionnel est

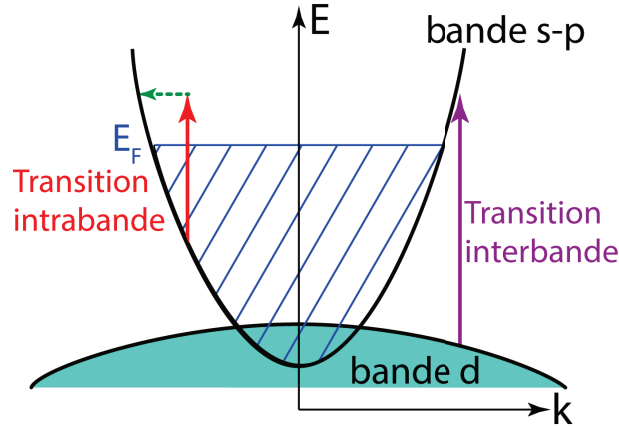


FIGURE 1.2 – Représentation schématique de la structure de bande d'un métal avec une bande de valence (bande d) peu dispersée et une bande de conduction (bande s-p). L'absorption d'un photon par un électron de la bande d vers la bande s-p réalise une transition interbande. Les électrons de la bande de conduction peuvent réaliser des transitions intrabandes avec l'aide d'un phonon (flèche - - -) ou d'un électron.

alors donnée par :

$$\rho(E) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \quad (1.3)$$

L'énergie de Fermi est alors déterminée à partir de la densité d'électrons libres n_e par :

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m^*} (3\pi n_e)^{2/3} \quad (1.4)$$

Deux constantes peuvent être extraites : la température de Fermi définie comme $T_F = E_F/k_B$ avec k_B la constante de Boltzmann et la vitesse de Fermi $v_F = \sqrt{\frac{2E_F}{m^*}}$. La table 1.2 résume les grandeurs importantes du modèle d'électrons libres pour l'or et l'argent.

La capacité thermique volumique $c_e(T_e)$ des électrons libres est alors définie, pour une température des électrons $T_e \ll T_F$ (hypothèse valide à température ambiante), par :

$$c_e(T_e) = \frac{1}{V} \int_0^{+\infty} E \rho(E) \frac{\partial f(E)}{\partial T_e} dE = \frac{\pi^2 n_e k_B}{2T_F} T_e = a_e T_e \quad (1.5)$$

où f est la distribution de Fermi-Dirac, décrivant la probabilité d'occupation d'un état d'énergie E :

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/(k_B T_e)} + 1} \quad (1.6)$$

Métal	m^* (m_e)	E_F (eV)	T_F ($\times 10^4$ K)	v_F ($\times 10^6$ m.s $^{-1}$)
Argent (Ag)	1	5,49	6,38	1,39
Or (Au)	1	5,53	6,42	1,39

TABLE 1.2 – Masse effective (m^*) définie à partir de la masse de l'électron ($m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ kg), énergie de Fermi (E_F) et température de Fermi (T_F) pour les métaux d'argent (Ag) et d'or (Au) [2]

en assimilant le potentiel chimique μ à E_F , valable à $T_e \ll T_F$. Le coefficient de proportionnalité a_e est estimé à $a_e = \frac{\pi^2 n_e}{2T_F} k_B \simeq 65 \text{ J.m}^{-3} \cdot \text{K}^{-2}$ pour l'or et l'argent.

1.1.2 Propriétés optiques des métaux massifs

Les propriétés optiques des métaux sont gouvernées par la réponse des électrons soumis aux champs électromagnétiques.

1.1.2.a) Électromagnétisme dans les métaux

L'interaction d'un champ électromagnétique (de pulsation ω) et d'un matériau est décrite par la permittivité relative $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ (avec $\epsilon_1 = \text{Re}(\epsilon)$ et $\epsilon_2 = \text{Im}(\epsilon)$) ou l'indice complexe de réfraction $\tilde{n} = n + i\kappa$ ($\tilde{n}^2 = \epsilon$, $n = \text{Re}(\tilde{n})$ et $\kappa = \text{Im}(\tilde{n})$) reliant l'induction électrique au champ électrique par :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} \quad (1.7)$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide et χ la susceptibilité électrique. La figure 1.3 présente les tracés de la partie réelle ϵ_1 et imaginaire ϵ_2 en fonction de l'énergie du photon incident pour l'or et l'argent au voisinage du spectre visible.

On suppose le milieu isotrope (ϵ est un scalaire) et le champ électrique de la forme $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r})e^{-i\omega t} + c.c..$ En appliquant les équations de Maxwell, le champ \vec{E}_0 est alors régi par l'équation de Helmholtz :

$$\nabla^2 \vec{E}_0 + \frac{\omega^2}{c^2} \epsilon(\omega) \vec{E}_0 = 0. \quad (1.8)$$

Dans le cas d'une onde plane se propageant selon l'axe (Oz), le champ électrique obtenu

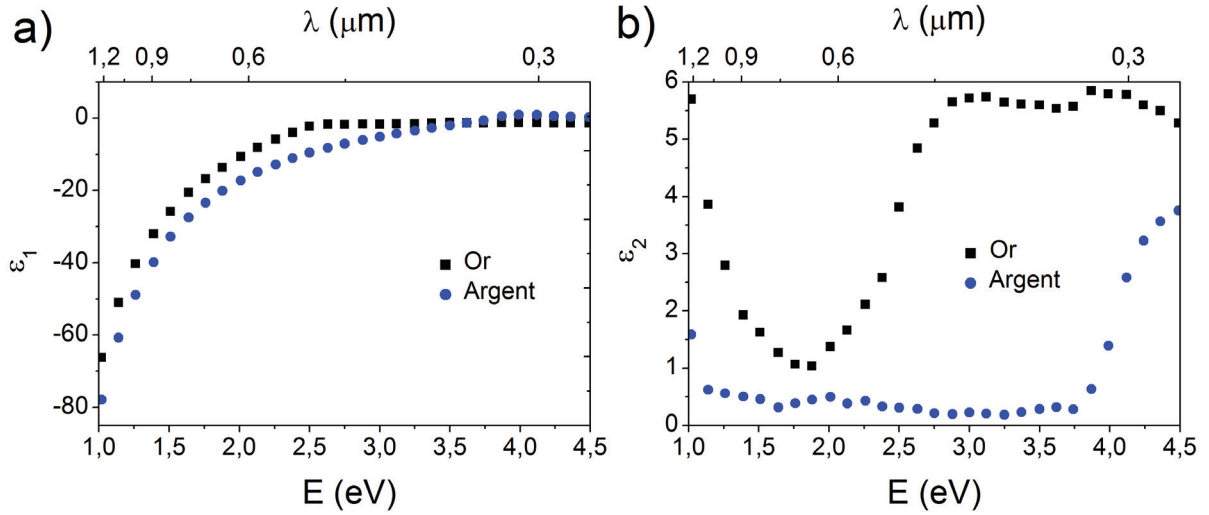


FIGURE 1.3 – Partie réelle (a) et imaginaire (b) des permittivités relatives de l'or (■) et de l'argent (●) mesurées expérimentalement [3].

est $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i\omega(\frac{\tilde{n}}{c}z - t)}$. L'intensité ($I \propto |\vec{E}|^2$) du champ est alors de la forme :

$$I(z) = I_0 \exp(-\alpha z) \quad \text{avec} \quad \alpha(\omega) = 2\frac{\omega}{c}\kappa(\omega) \quad (1.9)$$

où α est le coefficient d'absorption, proportionnel à la partie imaginaire (κ) de l'indice de réfraction complexe \tilde{n} .

Dans un métal, la susceptibilité diélectrique peut être séparée en deux termes $\chi = \chi^D + \chi^{ib}$, chacun associé à des mécanismes d'interaction électron - photon différents. L'onde électromagnétique (le photon) peut être absorbée par les électrons de conduction conduisant à des transitions internes à la bande de conduction (figure 1.2), on parle alors de *transitions intrabandes*. Ce mécanisme est décrit de manière classique par le modèle de Drude (χ^D , ϵ^D). Les photons peuvent également mener des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction, il s'agit alors de *transitions interbandes* (χ^{ib} , ϵ^{ib}). Dans les deux cas, ces transitions créent une paire électron-trou au sein du métal. La permittivité relative s'écrit alors comme : $\epsilon = 1 + \chi^D + \chi^{ib} = \epsilon^D + \epsilon^{ib} - 1$.

1.1.2.b) Modèle de Drude : contribution intrabande

Le modèle de Drude [4] permet de calculer la permittivité diélectrique ϵ^D des métaux liée aux interactions intrabandes. Il considère les électrons (quasi-)libres des métaux comme des électrons indépendants interagissant avec le réseau cristallin unique-

ment par des collisions, décrites par une force de frottement, $\vec{F} = -m\gamma_0\vec{v}$, avec γ_0 le taux de collision. La dynamique d'un électron, soumis à un champ électrique alternatif $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} + c.c.$, est alors décrite par l'équation suivante :

$$m_e \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} = -m_e \gamma_0 \frac{d\vec{r}}{dt} - e \vec{E} \quad (1.10)$$

avec \vec{r} le vecteur de position. La permittivité électrique ϵ^D est définie à partir du vecteur de polarisation $\vec{P} = -n_e e \vec{r} = \epsilon_0 \chi^D \vec{E}$, avec n_e la densité d'électrons de conduction. On obtient :

$$\epsilon^D(\omega) = 1 + \chi^D = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_0)} \quad (1.11)$$

avec $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}}$ la pulsation plasma. Les parties réelle (ϵ_1) et imaginaire (ϵ_2) sont alors :

$$\begin{cases} \epsilon_1^D = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_0^2} \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} & \text{pour } \gamma_0 \ll \omega \\ \epsilon_2^D = \frac{\gamma_0 \omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma_0^2)} \simeq \gamma_0 \frac{\omega_p^2}{\omega^3} & \text{pour } \gamma_0 \ll \omega \end{cases} \quad (1.12)$$

L'hypothèse $\gamma_0 \ll \omega$ est valide pour les métaux nobles dans le domaine des fréquences optiques

Dans le cas $\omega = 0$ (régime continu), γ_0 décrit les collisions des électrons avec le réseau (interaction électron-phonon) ou les autres électrons (interaction électron-électron), se limitant donc à des processus d'interaction à deux corps. Pour $\omega \neq 0$, γ_0 prend en compte l'absorption d'un photon de pulsation ω par un électron. L'impulsion d'un photon étant faible, cette absorption nécessite l'intervention d'un troisième corps (électron ou phonon) pour satisfaire la conservation de l'impulsion et de l'énergie (cf. figure 1.2).

La figure 1.4 montre la contribution des transitions intrabandes (—), calculée à partir du modèle de Drude, pour la permittivité relative de l'or. L'accord est correct pour les grandes longueurs d'onde. En revanche, pour les énergies de photon $E > 2 \text{ eV}$, la contribution des transitions interbandes devient dominante.

1.1.3 Propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs

Les semi-conducteurs ne possédant pas d'électrons de conduction, leurs propriétés optiques sont dominées par la contribution des transitions interbandes.

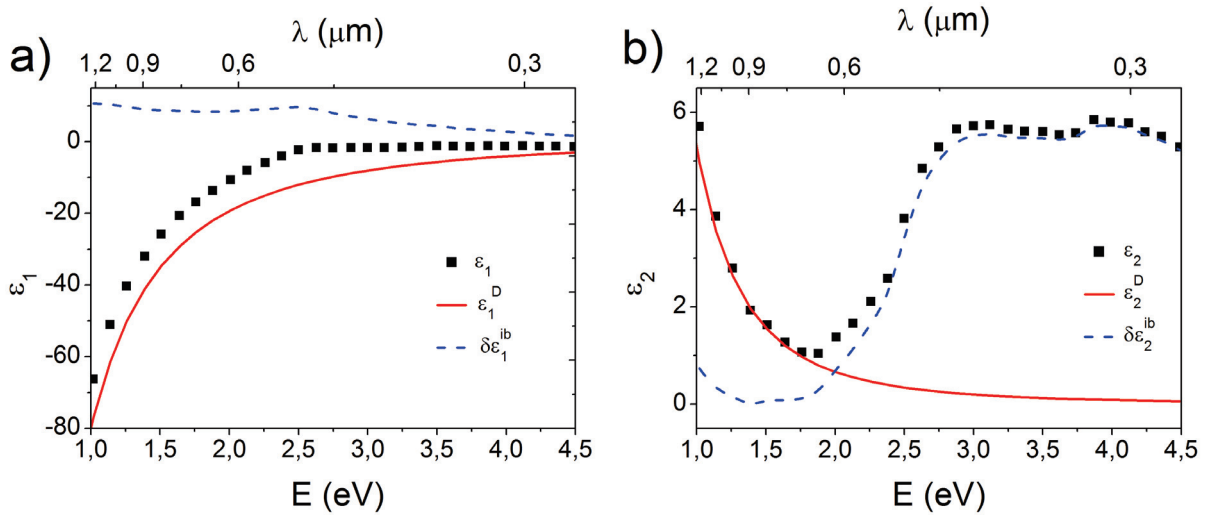


FIGURE 1.4 – Partie réelle (a) et imaginaire (b) de la permittivité relative (■) de l'or mesurée expérimentalement [3]. La différence entre les expériences et la permittivité relative calculée à partir du modèle de Drude (ϵ^D , —) permet d'extraire la contribution des transitions interbandes ($\delta\epsilon^{ib} = \epsilon - \epsilon^D = \epsilon^{ib} - 1$, ----).

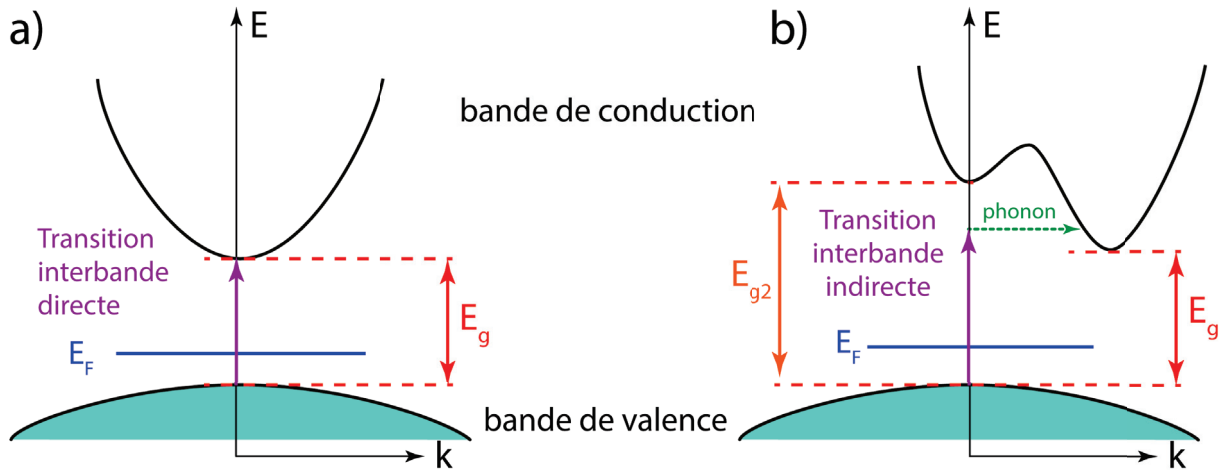


FIGURE 1.5 – a) Structure de bande d'un semi-conducteur à gap direct avec une bande de conduction vide. Une transition interbande est possible si le photon a une énergie $E > E_g$. b) Structure de bande d'un semi-conducteur à gap indirect. L'absorption d'un photon d'énergie $E_g < E < E_{g2}$ par un électron nécessite l'émission d'un phonon.

SC	Gap	E_g (eV)	E_{g2} (eV)
Si	indirect	1,12	3,4 et 4,2
InP	direct	1,34	/
ZnO	direct	3,3	/

TABLE 1.3 – Tableau rassemblant les valeurs des gaps (direct et indirect) des semi-conducteurs (SC) suivant : silicium (Si), phosphure d’indium (InP) et oxyde de zinc (ZnO) [2, 5].

On définit le gap comme la bande d’énergie interdite E_g entre l’énergie maximale de la bande de valence et l’énergie minimale de la bande de conduction. Pour les semi-conducteurs, le gap est relativement faible, typiquement de l’ordre de 1 ou 2 eV.

On peut différencier deux types de gap, représentés schématiquement dans la figure 1.5. Dans le cas où le minimum de la bande de conduction se situe à la même position dans l’espace des k que le maximum de la bande de valence, on parle alors de *gap direct* (figure 1.5a)). Dans les autres cas, le gap est *indirect* (figure 1.5b)).

Pour les gaps directs, les transitions interbandes peuvent s’effectuer de manière directe, par l’absorption d’un photon d’énergie $E > E_g$. Pour les gaps indirects, les transitions interbandes nécessitent un processus à trois corps (photon-électron-phonon) pour $E_g < E < E_{g2}$ (voir figure 1.5). Cependant, pour des énergies $E > E_{g2}$, il est possible de réaliser des transitions interbandes directes.

La table 1.3 présente les différents gaps des semi-conducteurs étudiés au cours de ma thèse : le silicium (Si), le phosphure d’indium (InP) et l’oxyde de zinc (ZnO). La figure 1.6 rassemble la partie réelle (ϵ_1 , —) et imaginaire (ϵ_2 , ---) de la permittivité du silicium. On remarque distinctement deux maxima pour ϵ_2 , correspondant aux deux premiers gaps directs ($E_{g2} = 3,4$ et $4,2$ eV). Par contre, ϵ_2 demeure faible entre $E_g = 1,12$ eV et 3 eV, on n’observe aucune modification de ϵ_2 , bien que des transitions interbandes indirectes soient possibles, car les phénomènes d’interaction à trois corps sont moins probables.

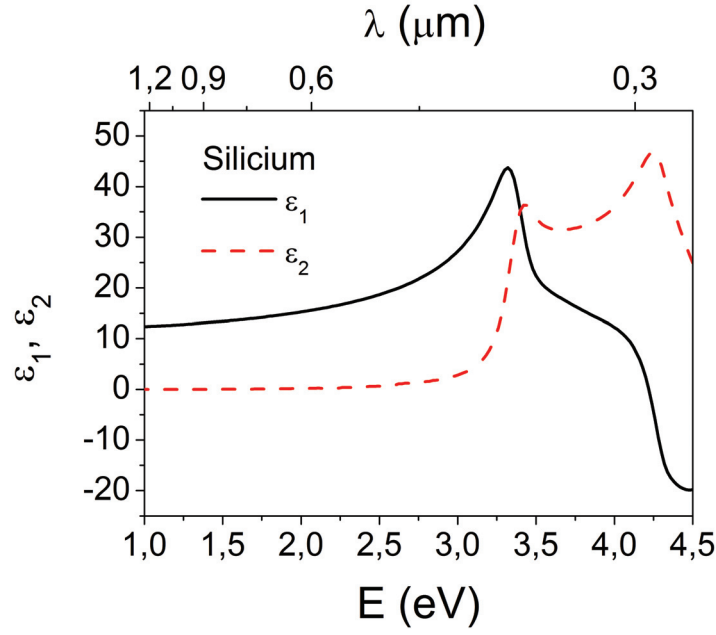


FIGURE 1.6 – Partie réelle (ϵ_1 , —) et imaginaire (ϵ_2 , - - -) de la permittivité relative du silicium [5, 6]

1.2 Propriétés optiques de nano-objets métalliques

La réponse optique des nanoparticules métalliques est dominée par la présence d'une résonance en extinction, appelée résonance plasmon de surface induite par le confinement diélectrique. Nous étudierons dans cette partie ses propriétés (position, amplitude et largeur) en fonction de la taille, de la forme de la nanoparticule mais également de son environnement.

1.2.1 Considérations énergétiques

Quand une onde électromagnétique $\vec{E}_0 = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ éclaire une nanoparticule (voir figure 1.7), les électrons de la nanoparticule oscillent selon la direction de polarisation et à la même fréquence que \vec{E}_0 . Le mouvement oscillatoire des électrons va créer un champ électrique interne (\vec{E}_i) à la nanoparticule, différent du champ incident, et un champ diffusé (\vec{E}_{diff}) se propageant dans le milieu extérieur à partir de la nanoparticule et dans toutes les directions. En plus du phénomène de diffusion, la nanoparticule peut absorber de l'énergie électromagnétique et la transformer en énergie thermique par effet Joule.

Dans un milieu homogène, la puissance P_{abs} absorbée par la nanoparticule est définie

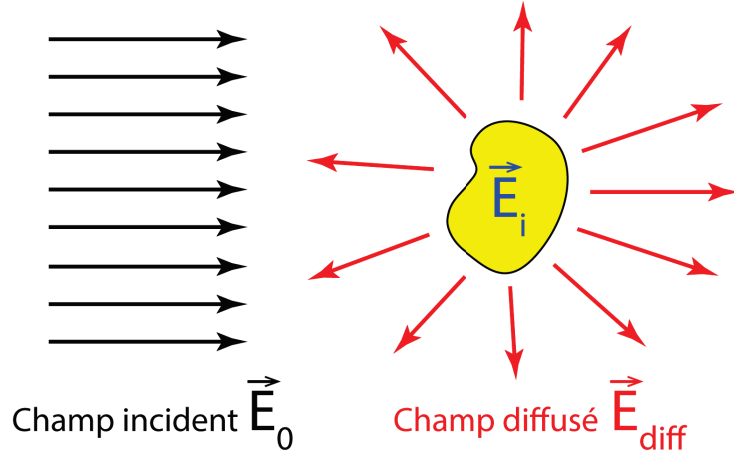


FIGURE 1.7 – Nanoparticule éclairée par une onde électromagnétique incidente (champ \vec{E}_0). L'interaction avec la nanoparticule produit un champ diffusé (\vec{E}_{diff}) et un champ interne (\vec{E}_i).

par le flux sur la surface A de la nanoparticule du vecteur de Poynting \vec{R} , défini à partir du champ électrique total externe $\vec{E}_t = \vec{E}_0 + \vec{E}_{diff}$ et du champ magnétique total $\vec{H}_t = \vec{H}_0 + \vec{H}_{diff}$:

$$P_{abs} = - \oint_A \vec{R} \cdot \vec{n} dA \quad \text{avec} \quad \vec{R} = \frac{1}{2} \text{Re} (\vec{E}_t \wedge \vec{H}_t^*) \quad (1.13)$$

avec \vec{n} le vecteur unitaire normal à la surface, dirigé vers l'extérieur.

En développant les vecteurs de champ électrique et magnétique, on trouve [7–9] :

$$P_{ext} = P_{abs} + P_{diff} - P_i \quad (1.14)$$

avec
$$P_{diff} = \frac{1}{2} \text{Re} \left(\oint_A [\vec{E}_{diff} \wedge \vec{H}_{diff}^*] \cdot \vec{n} dA \right), \quad P_i = -\frac{1}{2} \text{Re} \left(\oint_A [\vec{E}_0 \wedge \vec{H}_0^*] \cdot \vec{n} dA \right)$$

et
$$P_{ext} = -\frac{1}{2} \text{Re} \left(\oint_A [\vec{E}_0 \wedge \vec{H}_{diff}^* + \vec{E}_{diff} \wedge \vec{H}_0^*] \cdot \vec{n} dA \right).$$

L'atténuation de la puissance incidente (P_{ext}) dans la direction de propagation est due à l'absorption (P_{abs}) et la diffusion (P_{diff}) de la nanoparticule, l'atténuation du faisceau incident (P_i), se propageant dans un environnement absorbant étant soustraite.

On définit la section efficace (unité m^2) d'extinction, d'absorption et de diffusion comme le rapport de la puissance par l'intensité I_0 moyenne du faisceau incident au

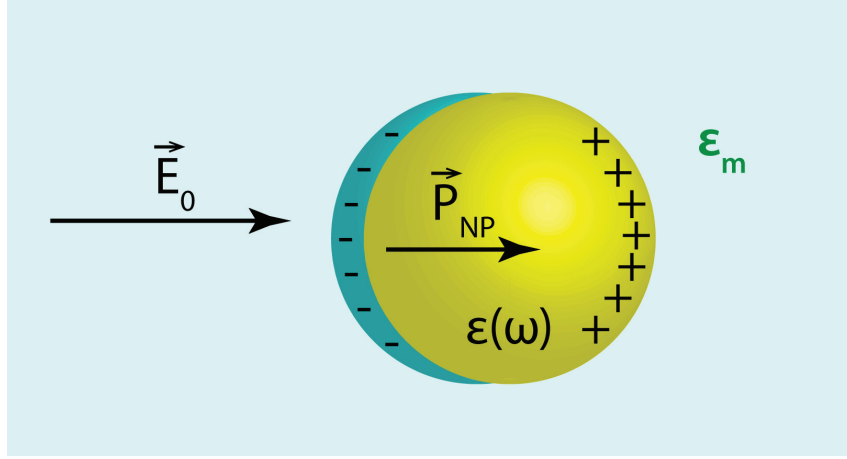


FIGURE 1.8 – Nanosphère (sphère jaune) de permittivité ϵ soumise à un champ électrique \vec{E}_0 dans un environnement de permittivité relative ϵ_m . La présence du champ électrique crée un vecteur de polarisation \vec{P}_{NP} après déplacement des électrons (sphère bleue).

centre du nano-objet en l'absence de celui-ci, soit [9] :

$$\begin{aligned} \sigma_{ext} &= \frac{P_{ext}}{I_0}, \quad \sigma_{abs} = \frac{P_{abs}}{I_0} \quad \text{et} \quad \sigma_{diff} = \frac{P_{diff}}{I_0} \\ \text{donc } \sigma_{ext} &= \sigma_{abs} + \sigma_{diff} - \frac{P_i}{I_0}. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Dans le cas particulier d'un milieu non-absorbant, $P_i = 0$, alors :

$$P_{ext} = P_{abs} + P_{diff} \quad \text{et} \quad \sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}. \quad (1.16)$$

La détermination analytique des sections efficaces est possible dans des cas simples (nanoparticules de forme sphérique ou sphéroïdale). Pour des formes plus compliquées, une approche numérique est nécessaire pour calculer la réponse optique.

1.2.2 Réponse optique d'une nanosphère dans l'approximation quasi-statique

Considérons une sphère de permittivité relative $\epsilon(\omega)$ et de diamètre D (figure 1.8), illuminée par une onde plane électromagnétique de pulsation ω dans un environnement de permittivité relative ϵ_m (à priori $\epsilon_m \in \mathbb{C}$).

Si la sphère a un diamètre de l'ordre de la longueur d'onde ($D \sim \lambda$), le champ électrique ne sera pas uniforme au sein de la nanoparticule, de même que la distribution de charges,

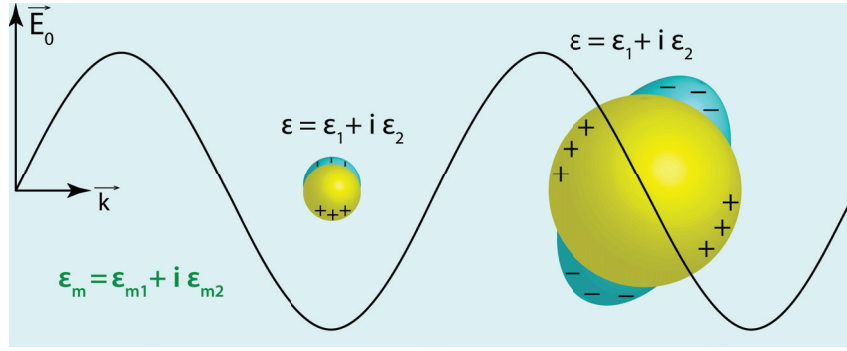


FIGURE 1.9 – Distribution des charges dans deux cas : $D \ll \lambda$ (à gauche) et $D \sim \lambda$ (à droite).

induisant des oscillations électronique de type multipolaire (voir figure 1.9). En revanche dans le cas $D \ll \lambda$, le champ électrique est uniforme sur la nanoparticule, la distribution de charges s'apparente à celle d'un dipôle (approximation dipolaire).

La résolution est considérablement plus simple dans ce second cas et se rapproche alors d'un problème d'électrostatique d'une sphère chargée. Le calcul du champ interne \vec{E}_i conduit à [8] :

$$\vec{E}_i = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \vec{E}_0 \quad (1.17)$$

le facteur de proportionnalité entre \vec{E}_i et \vec{E}_0 est appelé facteur de confinement diélectrique.

La polarisabilité α ($\vec{P}_{NP} = \alpha \epsilon_0 \epsilon_m \vec{E}_0$) de la nanoparticule est alors donnée par :

$$\alpha = 3V \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \quad (1.18)$$

avec $V = \frac{1}{6}\pi D^3$ le volume de la sphère. Les sections efficaces d'extinction et de diffusion sont alors calculées à partir de la polarisabilité :

$$\sigma_{ext} = \text{Im}(k\alpha) = \frac{6\pi V}{\lambda} \text{Im}\left(\epsilon_m^{1/2} \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}\right) = \frac{6\pi V}{\lambda} \frac{\text{Im}\left(\epsilon_m^{1/2}(\epsilon - \epsilon_m)(\epsilon^* + 2\epsilon_m^*)\right)}{|\epsilon + 2\epsilon_m|^2} \quad (1.19)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{1}{6\pi} |k^2 \alpha|^2 = \frac{24\pi^3 V^2}{\lambda^4} \left| \epsilon_m \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right|^2 \quad (1.20)$$

Dans le cas particulier d'un milieu non-absorbant (ϵ_m réel), on obtient :

$$\sigma_{ext} \simeq \sigma_{abs} = \frac{18\pi}{\lambda} V \epsilon_m^{3/2} \frac{\epsilon_2}{|\epsilon + 2\epsilon_m|^2} \gg \sigma_{diff} \quad (1.21)$$

La section efficace d'absorption est proportionnelle au volume alors que la diffusion est proportionnelle au volume au carré, car cette dernière provient d'un effet d'interférence entre les différents champs de diffusion émis par la nanoparticule.

Dans l'approximation quasi-statique $D \ll \lambda$, ayant conduit à ces résultats, l'extinction est donc dominée par l'absorption dans le cas d'une nanosphère métallique.

La réponse optique d'une nanoparticule métallique peut présenter une exaltation de l'extinction à la pulsation Ω_R si le dénominateur $|\epsilon + 2\epsilon_m| = (\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_{m1})^2 + (\epsilon_2(\omega) + 2\epsilon_{m2})^2$ est minimal, avec $\epsilon_{m1} = \text{Re}(\epsilon_m)$ et $\epsilon_{m2} = \text{Im}(\epsilon_m)$. Si le second terme est faible ou peu dispersé, cette condition est réalisée lorsque :

$$\epsilon_1(\Omega_R) + 2\epsilon_{m1} = 0 \quad (1.22)$$

Cette condition peut-être réalisée pour les métaux nobles et les alcalins.

Dans ce cas, le spectre en extinction de la nanosphère métallique présente alors une résonance, appelée *résonance plasmon de surface* (RPS) (figure 1.10b)). Elle résulte de l'exaltation du champ électrique interne par rapport au champ électrique incident, phénomène appelé confinement diélectrique (formule (1.17)). Cette exaltation peut être interprétée comme l'oscillation collective et résonante des électrons, soumis au champ électrique incident, par rapport au cristal ionique. La pulsation de résonance peut être estimée à partir des équations (1.22) et (1.12) :

$$\Omega_R = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_1^{ib}(\Omega_R) + 2\epsilon_{m1}}} \quad (1.23)$$

Le spectre d'extinction d'une nanosphère d'argent immergée dans l'eau ($n_m = 1,33$) (figure 1.10), calculé à partir de la formule (1.21), montre une RPS isolée et quasi-lorentzienne à $\hbar\Omega_R \simeq 3,3 \text{ eV}$, soit $\lambda_R = 375 \text{ nm}$, où la condition de résonance (équation (1.22)) est réalisée. La RPS d'une nanosphère d'or (figure 1.11a)), positionnée à $\hbar\Omega_R = 2,38 \text{ eV}$ ($\lambda_R = 520 \text{ nm}$), présente une amplitude plus faible et dissymétrique du fait des transitions interbandes qui induisent une réponse optique importante pour les énergies $E > E_{ib} = 2,3 \text{ eV}$ (voir figure 1.4).

La figure 1.12a rassemble les spectres d'extinction de nanosphère unique d'argent dans différents environnements : le vide ($n_m = 1$), l'eau ($n_m = 1,33$) et le verre ($n_m = 1,45$). En augmentant l'indice du milieu, la position de la RPS se décale vers les petites énergies (les grandes longueurs d'ondes) (formule (1.23)) et l'amplitude augmente car la section efficace d'extinction est proportionnelle à $\epsilon_m^{3/2}$.

Ces spectres nous permettent d'expliquer la coloration des solutions colloïdales de nanoparticules d'argent (figure 1.12b) et d'or (figure 1.10b) qui sont respectivement jaune

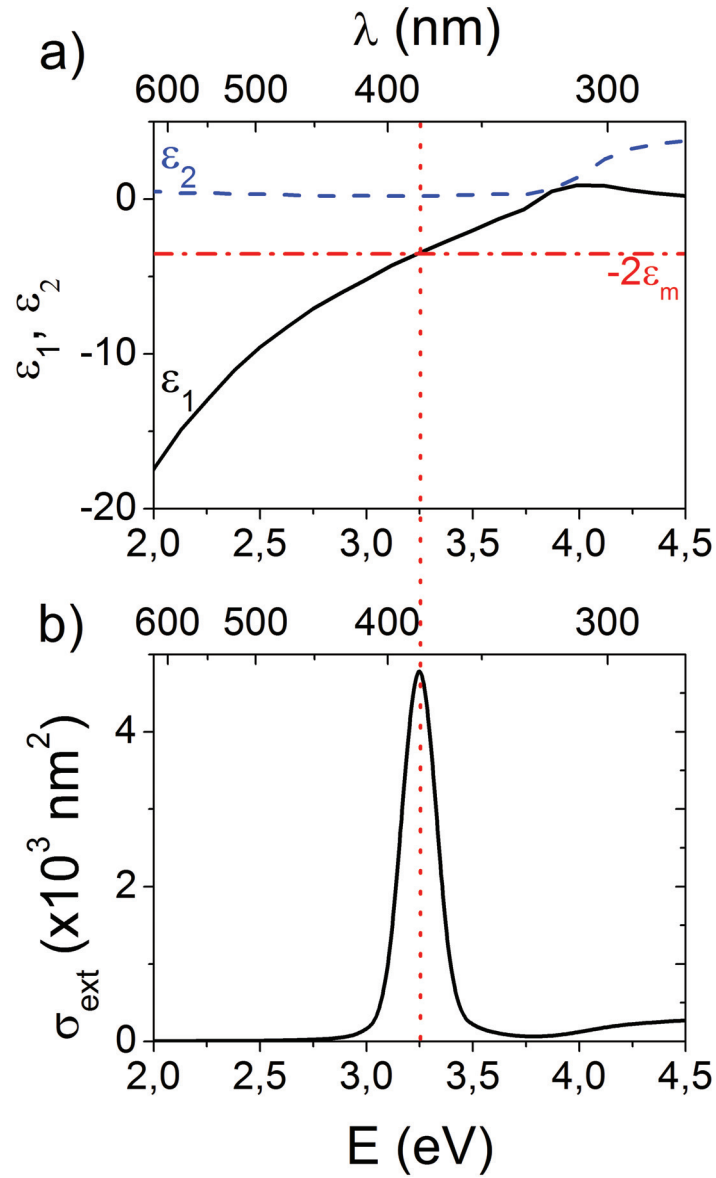


FIGURE 1.10 – a) Partie réelle (ϵ_1 , —) et imaginaire (ϵ_2 , ---) de la permittivité de l'argent. La droite (— · — · —) représente $-2\epsilon_m$ avec $\epsilon_m = (1,33)^2$. b) Spectre d'extinction d'une nanosphère d'argent de diamètre 20 nm dans l'eau ($n_m = 1,33$) dans l'approximation quasi-statique (formule (1.21)). La position de la RPS ($\hbar\Omega_R \simeq 3,3$ eV, ·····) est corrélée avec l'intersection des courbes ϵ_1 et $-2\epsilon_m$, soit la condition de résonance (équation (1.22)).

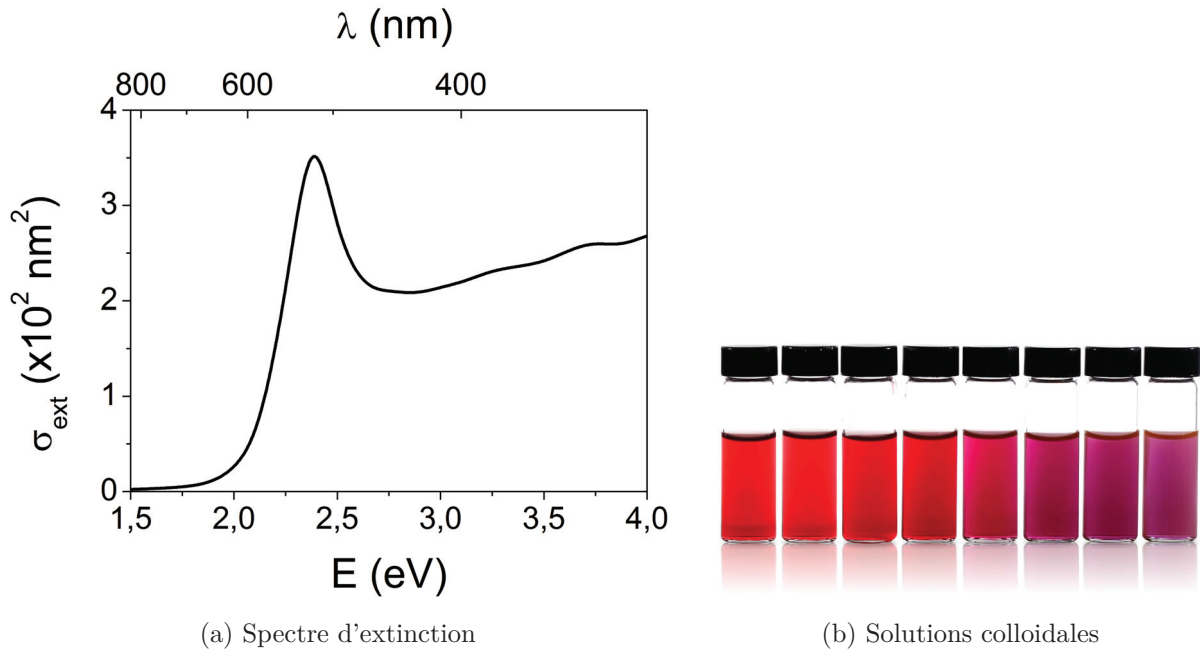


FIGURE 1.11 – a) Spectre d'extinction d'une nanosphère d'or de diamètre 20 nm dans l'eau ($n_m = 1,33$) dans l'approximation quasi-statique (formule (1.21)). b) Solutions colloïdales de nanosphères d'or de diamètre variable de 5 à 100 nm.

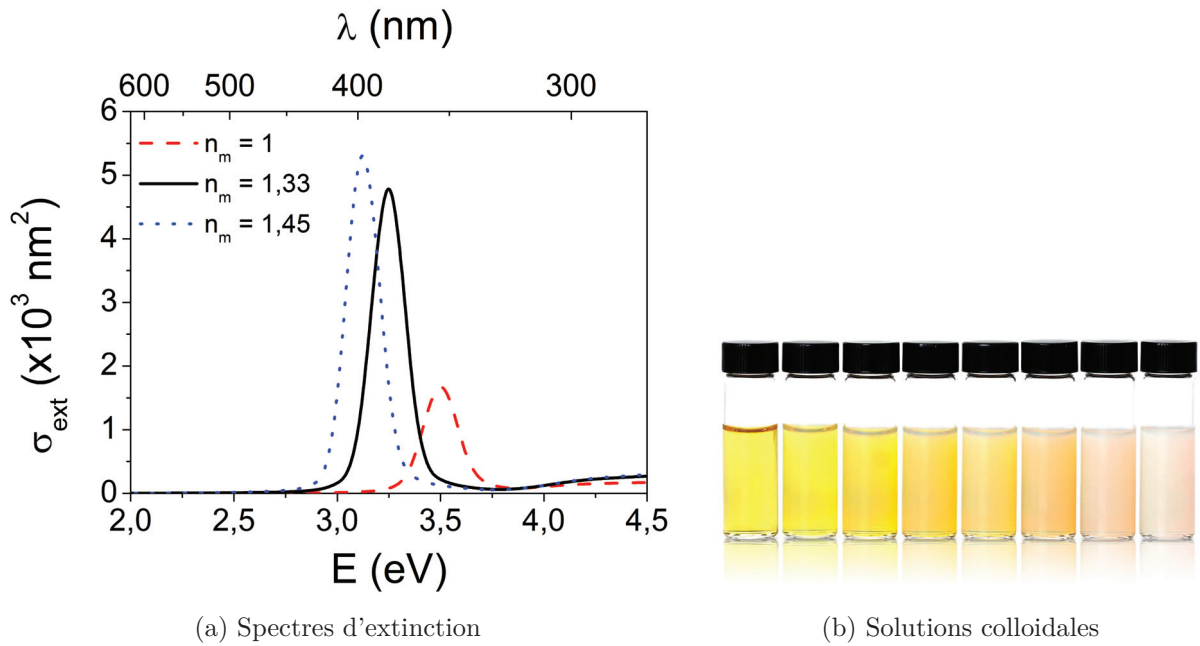


FIGURE 1.12 – a) Spectres d'extinction d'une nanosphère d'argent de diamètre 20 nm dans le vide ($n_m = 1$, ---), l'eau ($n_m = 1,33$, —) et le verre ($n_m = 1,45$,) dans l'approximation quasi-statique (formule (1.21)). b) Solutions colloïdales de nanosphères d'argent de diamètre variable de 5 à 100 nm.

et rouge. Cela est due à l'absorption par les nanoparticules des couleurs complémentaires : bleu-UV (RPS) pour l'argent et vert-bleu-UV (RPS et transitions interbande) pour l'or.

1.2.3 Réponse optique d'une nanosphère : théorie de Mie

Pour les diamètres de nanosphères plus larges ($D \gtrsim \lambda$), l'approche dipolaire n'est plus justifiée, le champ interne n'est plus homogène et les effets retards ne peuvent plus être négligés [8].

Le calcul exact de la réponse optique d'une sphère de taille quelconque a été développé par G. Mie [10, 11]. Dans le cas d'un milieu non-absorbant, les sections efficaces d'une sphère de rayon R sont alors données par [8] :

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi R^2}{u^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n) \quad (1.24)$$

$$\sigma_{diff} = \frac{2\pi R^2}{u^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2), \quad \sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{diff} \quad (1.25)$$

où :

$$a_n = \frac{m\psi_n(mu)\psi'_n(u) - \psi_n(u)\psi'_n(mu)}{m\psi_n(mu)\xi'_n(u) - \xi_n(u)\psi'_n(mu)}, \quad b_n = \frac{\psi_n(mu)\psi'(u) - m\psi_n(u)\psi'_n(mu)}{\psi_n(mu)\xi'_n(u) - m\xi_n(u)\psi'_n(mu)} \quad (1.26)$$

avec $m = (\epsilon/\epsilon_m)^{1/2}$, $u = kR = n_m 2\pi R/\lambda$, et ψ_n et ξ_n les fonctions de Riccati-Bessel.

La figure 1.13 présente les spectres d'extinction de nanosphère d'or selon la théorie de Mie et dans le cas quasi-statique pour différents diamètres. Pour des diamètres faibles ($u \ll 1$, $D < 30$ nm, le cas quasi-statique est une bonne approximation de la théorie de Mie. En effet, le développement à l'ordre 1 de la formule (1.25) conduit à l'équation obtenue dans le cas quasi-statique (équation (1.21)). Pour les diamètres supérieurs, on observe un décalage vers le rouge et un élargissement de la résonance (figure 1.13c)) et l'apparition de résonances supplémentaires (figure 1.13d)) dans le spectre, correspondant à des modes multipolaires [12].

1.2.4 Réponse optique d'un nanoparticule sphéroïdale

La forme d'un nano-objet modifie notablement sa réponse optique [13]. Dans la plupart des cas, aucune résolution analytique n'est possible sauf dans le cas de formes à forte symétrie : sphère, ellipsoïde ou cylindre infini.

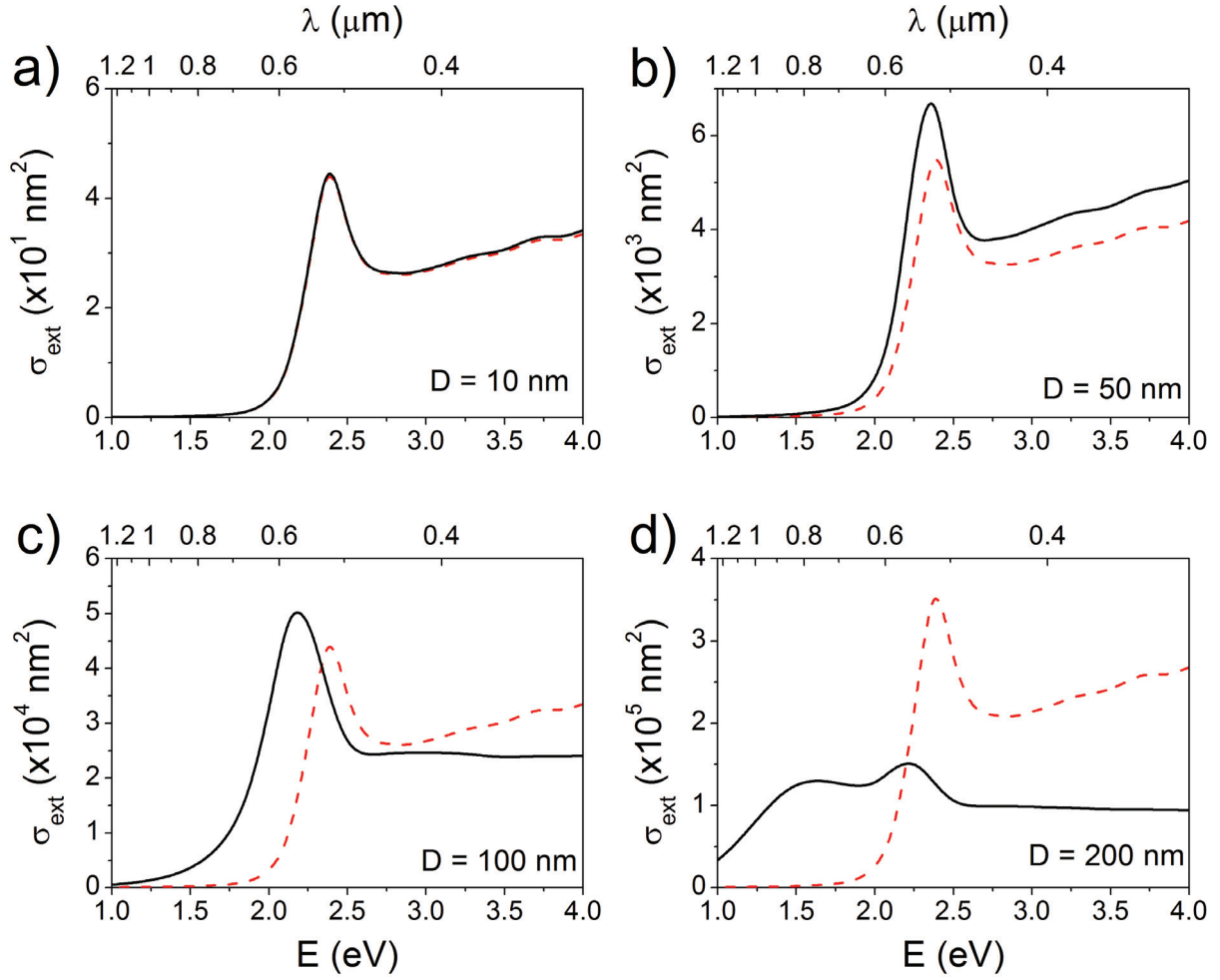


FIGURE 1.13 – Spectres d’extinction d’une nanosphère d’or dans l’eau ($n_m = 1,33$) selon la théorie de Mie (formule (1.25), —) et dans l’approximation quasi-statique (formule (1.21), - - -) pour différents diamètres D : $D = 10$ nm (a), $D = 50$ nm (b), $D = 100$ nm (c) et $D = 200$ nm (d).

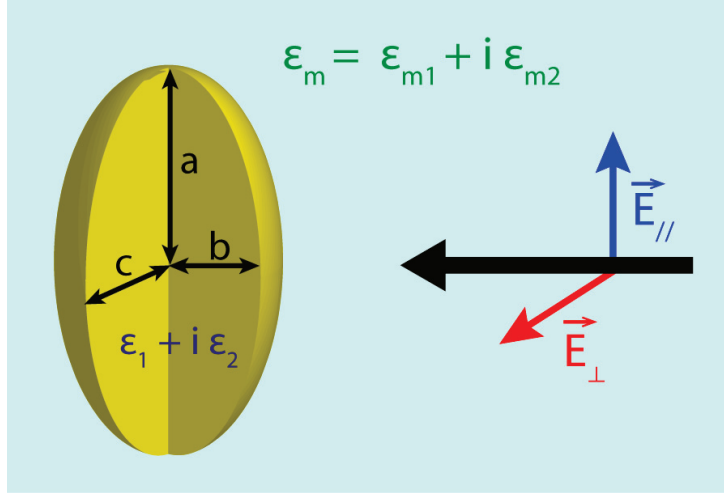


FIGURE 1.14 – Ellipsoïde de grands axes a, b, c de type prolate ($a \geq b = c$) de permittivité ϵ , éclairée par une onde électromagnétique se propageant orthogonalement de polarisation $\vec{E}_{//}$, parallèle à l'axe a , ou \vec{E}_{\perp} , orthogonale à l'axe a , dans un milieu environnant de permittivité relative $\epsilon_m (\in \mathbb{C})$

Considérons un ellipsoïde de grand axe a , b et c ($a \geq b \geq c$) de permittivité $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ dans un environnement de permittivité $\epsilon_m = \epsilon_{m1} + i\epsilon_{m2}$ (figure 1.14). La réponse optique est alors dépendante de la direction de polarisation de l'onde incidente. Nous nous limiterons à une étude dans l'approximation quasi-statique sur des objets de type prolate (ellipsoïde avec $a \geq b = c$).

Suivant la direction $i = a, b, c$ de polarisation, la section efficace d'extinction, calculée par R. Gans, s'exprime comme [7, 8, 14, 15] :

$$\sigma_{abs}^i \simeq \sigma_{ext}^i = \frac{2\pi V \operatorname{Im} \left[\epsilon_m^{1/2} (\epsilon - \epsilon_m) \left(\epsilon^* + \left(\frac{1}{L_i} - 1 \right) \epsilon_m^* \right) \right]}{\lambda L_i \left| \epsilon + \left(\frac{1}{L_i} - 1 \right) \epsilon_m \right|^2} \quad (1.27)$$

avec L_i des paramètres géométriques définis dans le cas d'un objet prolate comme :

$$L_a = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right) \quad L_b = L_c = \frac{1 - L_a}{2} \quad e = \sqrt{1 - \eta^2} \quad (1.28)$$

où η est le rapport d'aspect défini comme $\eta = a/b$. La condition de résonance (équation (1.22)) est alors modifiée :

$$\epsilon_1 + \left(\frac{1}{L_i} - 1 \right) \epsilon_{m1} = 0 \quad (1.29)$$

La position de la résonance Ω_R dépend à la fois de l'environnement (ϵ_{m1}) et de la géométrie de l'objet à travers le paramètre L_i , contrairement aux sphères (dans l'approximation

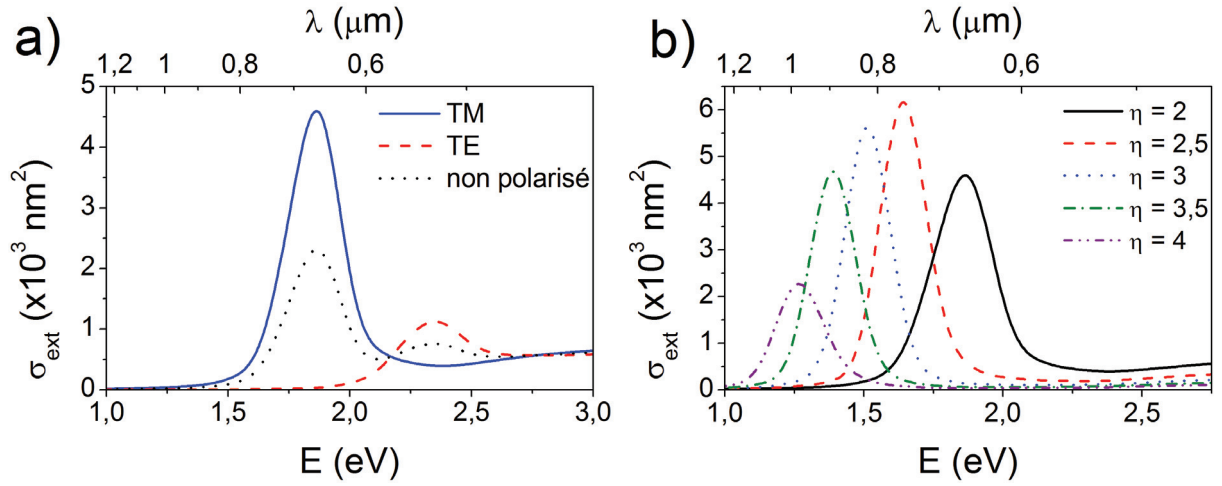


FIGURE 1.15 – a) Spectres d’extinction d’un ellipsoïde prolate en or de rapport d’aspect $\eta = a/b = 2$ de grand axe $a = 20$ nm pour une onde incidente non-polarisée (.....) et de polarisations $\vec{E}_{//}$ (—) et \vec{E}_{\perp} (---) (voir figure 1.14). b) Spectres d’extinction d’ellipsoïde prolate en or de grand axe $a = 20$ nm et de rapports d’aspect variables pour une polarisation TM. Tous les spectres sont calculés dans un environnement constitué d’eau ($\epsilon_m = 1,33^2$).

quasi-statique). On obtient :

$$\Omega_R = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_1^{ib} + \left(\frac{1}{L_i} - 1\right) \epsilon_{m1}}} \quad (1.30)$$

La figure 1.15a) présente les spectres d’une ellipsoïde en or de rapport d’aspect $\eta = 2$ pour différents types de polarisation, on observe distinctement deux RPS d’énergie distincte. Pour une polarisation orthogonale au grand axe a (polarisation \vec{E}_{\perp}), la RPS, dite transverse, se situe approximativement à la même position que celle d’une sphère d’or de taille comparable (figure 1.11). Pour la polarisation parallèle au grand axe a (polarisation $\vec{E}_{//}$), la RPS, dite longitudinale, est décalée vers le rouge par rapport à la RPS transverse ou à celle d’une nanosphère, d’une manière augmentant avec le rapport d’aspect de l’ellipsoïde (figure 1.15b)).

Les RPS peuvent être décrites, dans le domaine fréquentiel (énergétique), par des lorentziennes centrées en Ω_R de la forme :

$$\sigma_{ext}(\omega) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{\Xi}{(\omega - \Omega_R)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (1.31)$$

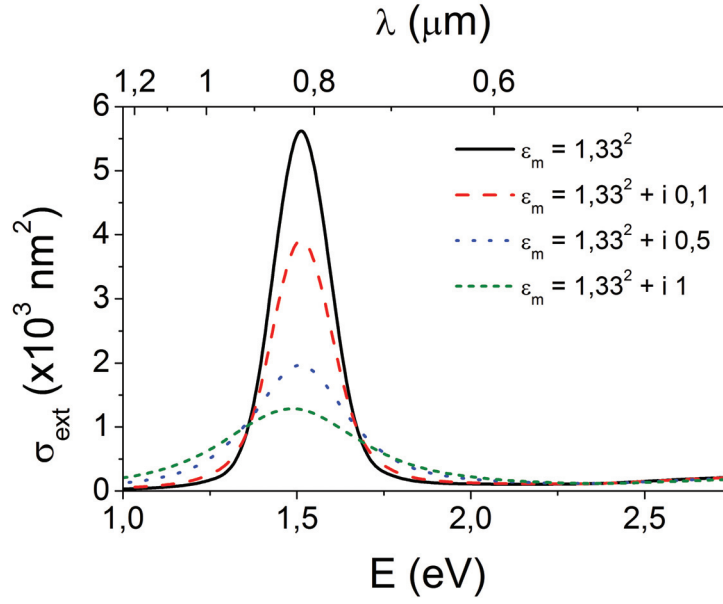


FIGURE 1.16 – Spectres d’extinction d’une ellipsoïde prolate de grand axe $a = 20\text{nm}$ et de rapport d’aspect $\eta = 3$ en variant la partie imaginaire de la permittivité de l’environnement (ϵ_{m2}).

avec Γ décrivant la largeur à mi-hauteur de la résonance. Dans la figure 1.15b), on peut remarquer que la largeur de la RPS dans le cas d’une ellipsoïde de rapport d’aspect $\eta = 2$ et plus large que pour $\eta = 2,5$ ou $\eta = 3$, cela résulte de l’effet des transitions interbandes. À partir de la formule (1.27), on peut extraire la largeur spectrale de la résonance :

$$\Gamma(\Omega_R) = \frac{\Omega_R^3}{\omega_p^2} \left[\epsilon_2(\Omega_R) + \left(\frac{1}{L_i} - 1 \right) \epsilon_{m2}(\Omega_R) \right] = \Gamma_0(\Omega_R) + \Gamma_{\text{env}}(\Omega_R) \quad (1.32)$$

avec $\Gamma_0(\Omega_R) = \gamma_0 + \frac{\Omega_R^3}{\omega_p^2} \epsilon_2^{ib}(\Omega_R)$ et $\Gamma_{\text{env}}(\Omega_R) = \frac{\Omega_R^3}{\omega_p^2} \left(\frac{1}{L_i} - 1 \right) \epsilon_{m2}(\Omega_R)$

en utilisant les résultats du paragraphe 1.1.2.b).

La largeur dépend à la fois de la partie imaginaire de ϵ^{ib} , responsable de l’élargissement de la RPS pour $\hbar\Omega_R < 1,8 \text{ eV}$ et également de l’environnement à travers sa partie imaginaire de la permittivité (ϵ_{m2}). La figure 1.16 rassemble les spectres de nano-ellipsoïdes au niveau de la RPS longitudinale obtenus en variant ϵ_{m2} . On observe clairement une augmentation de la largeur de la RPS associée à une diminution de son amplitude maximale avec l’augmentation de ϵ_{m2} .

Cette approche, limitée à une étude dans l’approximation quasi-statique, peut être étendue selon l’approche de Mie [16]. Les spectres d’extinction des nano-bâtonnets et

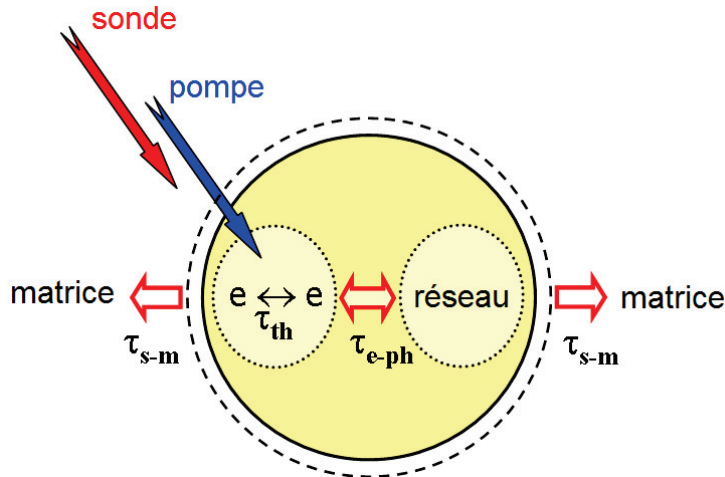


FIGURE 1.17 – Schéma représentant les différents processus de relaxation après excitation par l'impulsion de pompe. Les τ_i représentent les temps caractéristiques des différents processus de relaxation.

des bipyramides étudiées durant ma thèse (chapitre 3) peuvent être dans une première approximation expliqués par les spectres d'ellipsoïde prolate de même rapport d'aspect. Concernant la largeur spectrale des résonances, la partie 3.1 présentera en détail les différentes sources d'élargissement de la RPS dans les nano-objets.

1.3 Dynamique de relaxation d'un nanosystème métallique hors-équilibre

Une partie de ma thèse a porté sur l'étude de la réponse ultra-rapide de nano-objets uniques métalliques par la technique de pompe-sonde. Cette technique consiste à exciter le système par absorption partielle d'une impulsion de pompe, plaçant le système hors-équilibre, la relaxation du nano-objet par un certain nombre de mécanismes physiques (voir paragraphe suivant) étant suivie optiquement par une impulsion de sonde retardée (figure 1.17).

1.3.1 Mécanismes de relaxation

À l'équilibre thermique, les températures du gaz d'électrons libres (T_e) et du réseau (T_L) sont identiques ($T_e = T_L = T_0$) (figure 1.18a). Quand le faisceau de pompe arrive sur

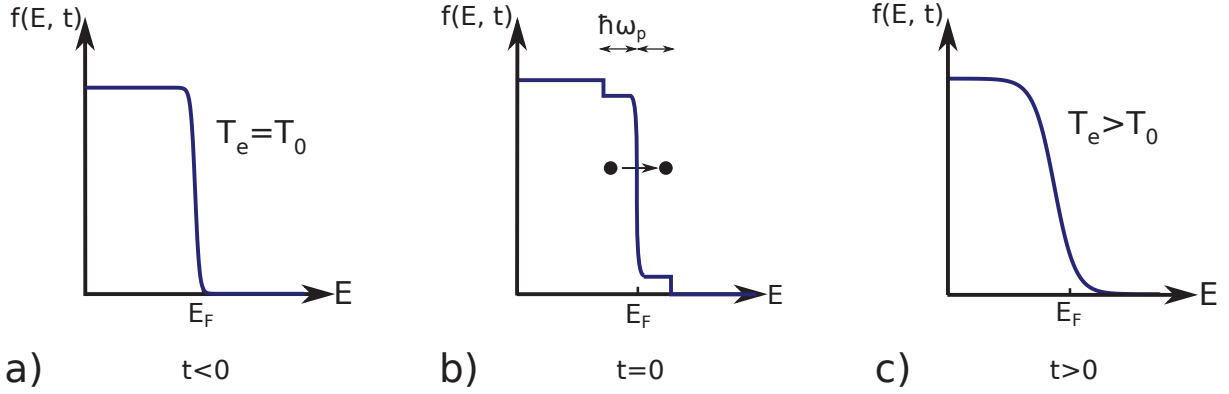


FIGURE 1.18 – Distribution à l'équilibre (a), athermale (b) et après thermalisation (c) des électrons par une excitation intrabande via une impulsion de pompe de pulsation ω_p .

la nanoparticule métallique, la particule va absorber une partie de la puissance incidente. L'énergie volumique absorbée par une nanoparticule de volume V est reliée à sa section efficace d'absorption σ_{abs} et à la pulsation du faisceau incident ω_p , par :

$$u_{abs} = \sigma_{abs} \frac{I_p}{fV} = n_p \hbar \omega_p \quad (1.33)$$

avec I_p l'intensité moyenne du faisceau de pompe, f la fréquence de répétition du laser pulsé et n_p le nombre de photons absorbés par unité de volume.

Cette énergie est, dans premier temps, absorbée par des électrons, donnant lieu à des transitions interbandes ou intrabandes. La distribution en énergie des électrons est alors athermale, i.e. elle ne respecte plus la distribution de Fermi-Dirac (équation (1.6)) (figure 1.18b). Par interactions électron-électron, les électrons vont se thermaliser à la température $T_e^{max} > T_0$ (figure 1.18c), en un temps caractéristique (τ_{th}) de quelques centaines de femtosecondes, avec T_e^{max} définie par :

$$u_{abs} = \int_{T_0}^{T_e^{max}} c_e(T) dT \quad \Rightarrow \quad T_e^{max} = \sqrt{2 \frac{u_{abs}}{a_e} + T_0^2} \quad (1.34)$$

avec $c_e(T) = a_e T_e$ la capacité thermique des électrons de conduction définie dans l'équation (1.5). De plus, l'énergie thermique accumulée par les électrons est également transférée vers le réseau par interactions électrons-phonons avec un temps caractéristique (τ_{e-ph} , figure 1.17) de l'ordre de une picoseconde, conduisant à la thermalisation interne du nano-objet. L'échauffement du réseau peut alors induire des vibrations du nano-objet (voir partie 4.1.3). Finalement, le nano-objet échauffé va se thermaliser avec la matrice

l'entourant ou plus généralement son environnement dans un temps caractéristique (τ_{s-m} , figure 1.17) de l'ordre de quelques centaines de picosecondes.

1.3.2 Modélisation de la relaxation électronique

Pour des temps courts ($t \leq 1$ ps), donc avant thermalisation, la redistribution en énergie des électrons est décrite par l'équation de Boltzmann décrivant l'évolution temporelle de la distribution électronique $f(E, t)$ [2] :

$$\frac{df(E, t)}{dt} = \left. \frac{df(E, t)}{dt} \right|_{e-e} + \left. \frac{df(E, t)}{dt} \right|_{e-ph} + H(E, t) \quad (1.35)$$

les deux premiers termes décrivant la redistribution en énergie due aux interactions électron-électron et électron-phonon, quant au terme $H(E, t)$, il décrit le processus d'excitation des électrons dû à la pompe en prenant compte le remplissage des bandes électroniques [17, 18] :

$$H(E, t) \propto I_p(t) \left[\sqrt{E - \hbar\omega_p} f(E - \hbar\omega_p) (1 - f(E)) - \sqrt{E + \hbar\omega_p} f(E) (1 - f(E + \hbar\omega_p)) \right] \quad (1.36)$$

Les changements de la distribution électronique $\Delta f(E, t) = f(E, t) - f(E, -\infty)$ présentent initialement une large distribution en énergie, après relaxation cette distribution s'affine autour de l'énergie de Fermi, conséquence de la relaxation rapide des électrons d'énergie E éloignée de E_F [17, 19, 20].

Pour des temps $t \gtrsim 1$ ps, la thermalisation au sein des électrons est effectuée, on peut leur définir une température T_e . La thermalisation avec le réseau (T_L) peut alors être décrite par un modèle à deux températures :

$$\begin{cases} c_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} = -G(T_e - T_L) \\ c_L \frac{dT_L}{dt} = G(T_e - T_L) \end{cases} \quad (1.37)$$

avec c_L la capacité thermique volumique du réseau cristallin et G la constante de couplage électron-phonon. Dans le cas d'une faible perturbation, $c_e(T_e)$ peut être considérée égale à $c_e(T_0)$. La variation temporelle de la température $\Delta T_e = T_e - T_0$ est décrite par une décroissance exponentielle de constante de temps $\tau_{e-ph} = G/c_e(T_0)$ [21]. L'élévation en

température du réseau ΔT_L reste cependant faible (de l'ordre de un Kelvin, en pratique) car la capacité thermique de celui-ci est environ de deux ordres de grandeur plus élevés que celle des électrons.

Cette modélisation, initialement utilisée pour les métaux massifs, peut être étendue aux petits objets (de rayon $R > 1,5$ nm), permettant ainsi de reproduire théoriquement la réponse ultra-rapide de nano-objets métalliques en présence d'effets plasmoniques [18, 22]

1.3.3 Évolution temporelle de la réponse optique

La distribution électronique étant modifiée de manière transitoire, la permittivité relative $\epsilon(\omega)$ du métal et donc la section efficace d'extinction sont affectées.

Le suivi temporel de ces changements est réalisé par une mesure des variations de transmission effectuée grâce à la sonde (voir partie 2.2.4). Dans un régime de faible perturbation, les variations absolues de transmission sont décrites par les modifications des parties réelle et imaginaire de la permittivité selon :

$$\frac{\Delta T}{T}(\omega_s, t) \propto \Delta\sigma_{ext}(\epsilon) = \frac{\partial\sigma_{ext}}{\partial\epsilon_1}(\omega_s)\Delta\epsilon_1(\omega_s, t) + \frac{\partial\sigma_{ext}}{\partial\epsilon_2}(\omega_s)\Delta\epsilon_2(\omega_s, t) \quad (1.38)$$

avec ω_s la pulsation de l'impulsion de sonde. Les dérivées partielles $\partial\sigma_{ext}/\partial\epsilon_i$ sont exaltées par la présence de la RPS, $\Delta\epsilon_1$ et $\Delta\epsilon_2$ peuvent être directement reliées à $\Delta f(E, t)$ pour la contribution interbande [18] et aux changements de γ et ω_p dus à l'augmentation en température pour la contribution de Drude [23].

1.4 Conclusion

Les propriétés optiques de matériaux massifs métalliques ou semi-conducteurs sont profondément reliées à leur structure électronique, conséquence de l'interaction de l'onde électromagnétique avec les électrons.

Dans le cas des nano-objets métalliques, la résonance plasmon de surface (RPS), due au confinement diélectrique du champ électrique en leur sein, domine leur réponse optique. Leurs sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction peuvent être calculées

analytiquement dans l'approximation quasi-statique pour des nano-objets sphériques et sphéroïdaux, et dans le cas général, grâce à la théorie de Mie, pour des sphères.

Nous avons montré que la position et l'amplitude de la RPS d'un nano-objet peuvent être contrôlées en modifiant la forme, la composition et l'environnement de celui-ci. Ces informations nous permettront d'analyser dans une première approche la réponse optique de nano-objets plus complexes tels que des nano-bâtonnets ou des bipyramides d'or dans des environnements absorbants inhomogènes, présentés dans le chapitre 3. Ces objets nécessiteront, cependant, l'appui d'outils numériques pour compléter l'interprétation.

Dans un dernier temps, nous avons étudié les processus de relaxation électronique, la thermalisation d'un objet métallique suite à l'absorption de photons et leur conséquence sur les propriétés optiques transitoires de nano-objets uniques.

Chapitre 2

Microscopie optique et électronique de nanoparticules uniques

Les propriétés singulières des nano-objets ont entraîné ces dernières années un développement important des nanosciences et des nanotechnologies. En effet, ces nano-objets présentent des applications existantes ou potentielles dans de nombreux domaines allant de la chimie (catalyse) aux secteurs technologiques (miniaturisation, imagerie, détecteurs ultra-sensibles) en passant par le biomédical (nano-vecteurs, thérapie photothermale). Dans cette perspective, l'étude de la réponse optique des nano-objets en fonction de leur composition, forme, taille et de leur environnement est nécessaire. Les mesures sur des ensembles de nanoparticules (en solution ou en matrice) ne permettent cependant qu'une compréhension partielle de cette réponse à cause des effets de dispersion en taille, forme et orientation qui induisent des effets de moyennage de la réponse. Pour dépasser cette limite, l'étude de nanoparticules uniques est incontournable.

Dans une première partie de ce chapitre, je présenterai les principales techniques permettant de détecter des nanosystèmes uniques et de mesurer leur réponse optique. Je détaillerai ensuite la spectroscopie par modulation spatiale, la méthode utilisée au cours de cette thèse. Lors de mes travaux, je me suis attaché à corrélérer la réponse optique d'un nano-objet à sa morphologie, à laquelle nous accédons par microscopie électronique. Cette caractérisation (composition, taille et forme) nous permet de modéliser sa réponse optique avec un nombre réduit de paramètres libres, puis de la comparer précisément à celle mesurée. La dernière partie de ce chapitre sera dédiée à la description de cette corrélation

avec des techniques de microscopie électronique conventionnelle et 3D (tomographie).

2.1 Panorama des techniques de détection optique de nanoparticules métalliques uniques

Ces dernières années, un certain nombre d'approches expérimentales [24, 25] ont été mises au point pour détecter des nano-objets métalliques et mesurer leur réponse optique. Elles peuvent être réparties en deux catégories : les méthodes qui utilisent des sources et des détecteurs situés à une grande distance du nano-objet par rapport à la longueur d'onde (approches en champ lointain) et les méthodes basées sur l'illumination ou la détection via des nanostructures très proches (quelques nanomètres) du nano-objet étudié (méthodes en champ proche).

La table 2.1 présente un aperçu des techniques existantes ainsi que les principaux avantages et inconvénients de chacune. La microscopie en champ proche est une des premières méthodes introduites [26]. Elle est basée sur le balayage de l'échantillon par une pointe nanométrique maintenue à quelques nanomètres de la surface. Cette méthode offre une résolution importante (dépendant de la pointe utilisée et typiquement de l'ordre de ~ 10 nm) mais la forte interaction pointe - nano-objet rend la modélisation quantitative du signal délicate.

Parmi les méthodes en champ lointain, la microscopie en champ sombre [27] est sans doute une des plus utilisées. Elle est basée sur la collection sélective de la lumière diffusée par un nano-objet éclairé. Sa mise en œuvre est simple mais limitée à des tailles d'objets relativement importantes (typiquement > 40 nm, la puissance diffusée par une petite nanoparticule étant proportionnelle au carré de son volume, équation 1.21). De plus, elle ne permet pas d'obtenir une mesure quantitative de σ_{scat} car seule une partie de la lumière diffusée est collectée. L'imagerie photothermale [28] utilise l'échauffement local de l'environnement d'une nanoparticule dû à l'absorption d'un faisceau laser modulé qui modifie son indice de réfraction et la propagation d'un second faisceau laser ("sonde"). Cette technique est très sensible et permet la détection des nano-objets de très petites tailles (jusqu'à $\simeq 1$ nm) dans des environnements diffusants, mais la détermination quantitative de la section efficace d'absorption reste difficile. A contrario, la spectroscopie par modu-

lation spatiale [29] permet une mesure quantitative de la section efficace d'extinction de nanoparticules métalliques de tailles supérieures à 5 nm. Cette approche a été employée durant ma thèse et sera détaillée dans la partie suivante.

2.2 Détection et spectroscopie de nanoparticules uniques

2.2.1 La spectroscopie par modulation spatiale (SMS)

Quand on focalise un faisceau lumineux sur une nanoparticule, une part de la puissance incidente P_i est absorbée ou diffusée (voir partie 1.2.1) entraînant une atténuation du faisceau lumineux. Soit une nanoparticule ponctuelle de section efficace σ_{ext} (1.16) positionnée en (x_0, y_0) et éclairée par un faisceau de profil d'intensité $I(x, y)$ dans le plan de la nanoparticule, la puissance transmise P_t après celle-ci est définie par :

$$P_t = P_i - \sigma_{ext}I(x_0, y_0) \implies \Delta P = P_i - P_t = \sigma_{ext}I(x_0, y_0) \quad (2.1)$$

avec ΔP l'atténuation de puissance par absorption et diffusion du faisceau incident.

La mesure directe de cette atténuation pour de petits nano-objets est difficile. Par exemple, dans le cas d'une sphère d'or de diamètre de 20 nm éclairée par un faisceau gaussien visible de taille limitée par la diffraction, ΔP est de l'ordre de $\sim 10^{-3} \cdot P_i$ et peut être masquée par les fluctuations de puissance de la source lumineuse.

Pour dépasser cette limitation, une solution générale consiste à moduler ΔP , par exemple en modulant la longueur d'onde du laser [30], la polarisation de la lumière [31] ou la position de l'objet dans le faisceau exciteur [29, 32].

Cette dernière approche a été développée dans notre équipe. Grâce au montage de l'échantillon sur un vibreur, la position de la nanoparticule selon l'axe (Oy) varie au cours du temps selon $y(t) = y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft)$ (figure 2.1), la puissance atténuée (équation (2.1)) devient alors :

$$\Delta P(t) = \sigma_{ext}I(x_0, y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft)) \quad (2.2)$$

Un cas simple va nous permettre de comprendre l'influence des différents paramètres expérimentaux sur le signal : celui d'une amplitude de modulation faible par rapport à la largeur à mi-hauteur du faisceau d_0 ($\delta_y \ll d_0$). On peut alors développer l'expression

	Technique	Quantité mesurée	Avantages	Inconvénients
Champ proche	Microscopie en champ proche	Diffusion	<ul style="list-style-type: none"> - Résolution élevée (~ 10 nm) - cartographie du champ électrique au voisinage des nano-objets 	<ul style="list-style-type: none"> - Complexité expérimentale - Perturbation due à la sonde
Champ lointain	Microscopie en champ sombre	Diffusion	<ul style="list-style-type: none"> - Montage simple - Suivi dynamique d'une nanoparticule 	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de mesure directe de la section efficace - Résolution limitée par la diffraction - Peu sensible : requiert des particules de taille > 40 nm
	Imagerie photothermale	Absorption	<ul style="list-style-type: none"> - Détection en milieu biologique (diffusant) - Détection de très petites particules (1,4 nm) 	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de mesure directe de la section efficace - Puissance laser élevée - Alignement de 2 faisceaux - Résolution limitée par la diffraction
	Spectroscopie par modulation spatiale	Extinction	<ul style="list-style-type: none"> - Mesure quantitative de la section efficace - Requiert des particules métalliques de taille > 5 nm - Puissance laser relativement faible 	<ul style="list-style-type: none"> - Résolution limitée par la diffraction - Mesures quantitatives difficiles pour les gros nano-objets (fortement diffusants)

TABLE 2.1 – Détails des différentes techniques de détection optique de nanoparticules [24].

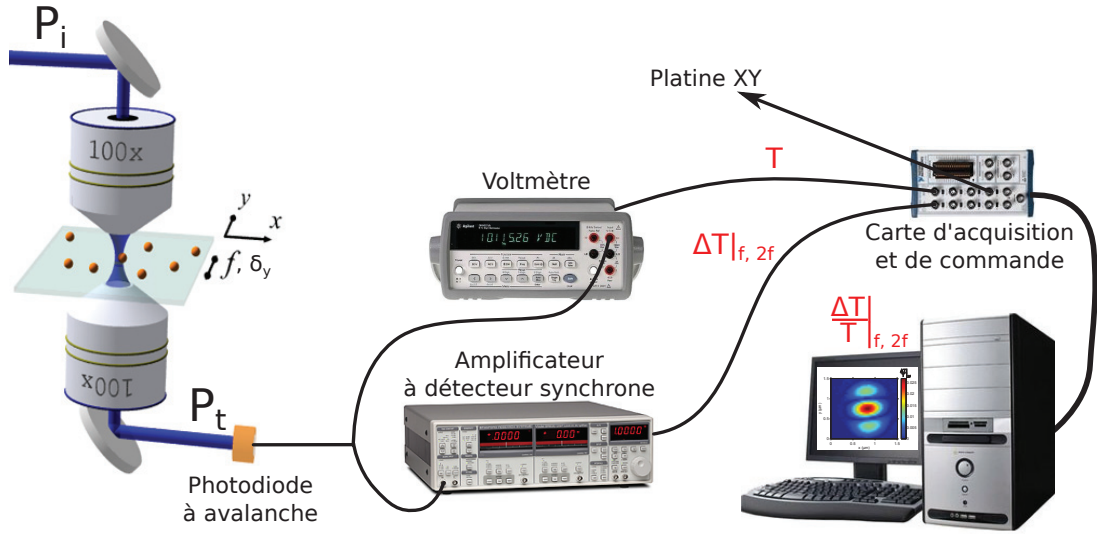


FIGURE 2.1 – Principe de la spectroscopie par modulation spatiale et schéma du montage expérimental. Un faisceau laser est focalisé sur une surface où des nano-objets sont déposés. La position de l'échantillon est modulée suivant l'axe (Oy) d'une fréquence f et d'une amplitude δ_y .

(2.2) pour obtenir :

$$\Delta P(t) = \Delta P_0 + \Delta P|_f \sin(2\pi ft) + \Delta P|_{2f} \cos(4\pi ft) + o(\delta_y^2) \quad (2.3)$$

avec :

$$\begin{cases} \Delta P_0 = \sigma_{ext} \left[I(x_0, y_0) + \frac{\delta_y^2}{4} \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \Big|_{x_0, y_0} \right] \\ \Delta P|_f = \sigma_{ext} \delta_y \frac{\partial I}{\partial y} \Big|_{x_0, y_0} \\ \Delta P|_{2f} = -\frac{1}{4} \sigma_{ext} \delta_y^2 \frac{\partial^2 I}{\partial y^2} \Big|_{x_0, y_0} \end{cases} \quad (2.4)$$

Le signal $\Delta P(t)$ contient donc des composantes constante et sinusoïdales, toutes proportionnelles à la section efficace d'extinction σ_{ext} . Dans le cadre de l'approximation $\delta_y \ll d_0$, les composantes oscillantes aux fréquences f et $2f$ sont respectivement proportionnelles à la dérivée première et deuxième du profil d'intensité selon l'axe de vibration en (x_0, y_0) .

De manière à s'affranchir de la réponse en fréquence du système de détection, la grandeur expérimentale mesurée en SMS est la variation relative de transmission, reliée à ΔP par :

$$\frac{\Delta T}{T} \Big|_{f, 2f} = \frac{\pi}{2} \frac{\Delta P|_{f, 2f}}{P_i} \quad \text{avec } P_i = \iint_{\mathbb{R}^2} I(x, y) dx dy, \quad (2.5)$$

la puissance du faisceau incident et T la composante de Fourier fondamentale de la transmission du faisceau incident modulé à f ou $2f$ par un hacheur (conduisant à facteur $\frac{\pi}{2}$ pour un signal rectangulaire).

Dans le cas général, l'expression de chaque composante est déterminée à partir de la théorie de Fourier et de la formule (2.2) en utilisant :

$$\left. \frac{\Delta T}{T} \right|_f (x_0, y_0) = \pi \sigma_{ext} \int_0^1 g(x_0, y_0 + \delta_y \sin(2\pi u)) \sin(2\pi u) du \quad (2.6)$$

$$\left. \frac{\Delta T}{T} \right|_{2f} (x_0, y_0) = \pi \sigma_{ext} \int_0^1 g(x_0, y_0 + \delta_y \sin(2\pi u)) \cos(2\pi(2u)) du \quad (2.7)$$

avec $u = ft$ et $g(x, y) = \frac{I(x, y)}{P_i}$ le profil d'intensité normalisé.

On peut ainsi calculer numériquement chacune des composantes.

La figure 2.2 présente le calcul de $\left. \frac{\Delta T}{T} \right|_f (x_0, y_0)$ et $\left. \frac{\Delta T}{T} \right|_{2f} (x_0, y_0)$ en supposant un profil d'intensité gaussien centré en $(0, 0)$ (profil très proche de l'expérience) : $I(x, y) = \exp\left(-2\frac{x^2+y^2}{w^2}\right)$ avec la largeur à mi-hauteur du faisceau $d_0 = \sqrt{2 \ln 2} w = 0,7 \cdot \lambda$ (correspondant à la largeur du faisceau obtenue expérimentalement, voir figure 2.3 ; ici $\lambda = 500$ nm). La position (x_0, y_0) de la nanoparticule est déplacée dans une fenêtre de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ et modulée spatialement avec une amplitude $\delta_y = 325$ nm et une fréquence $f = 1,5$ kHz (conditions expérimentales). La section efficace d'extinction est fixée arbitrairement à $\sigma_{ext} = 10^3 \text{ nm}^2$.

On remarque que selon l'axe (Oy) le profil détecté à la fréquence fondamentale f (respectivement à la fréquence harmonique $2f$) se rapproche de la dérivée première (seconde) du profil d'intensité, en accord avec les formules approchées (2.4) (valables si $\delta_y \ll d_0$). Dans le cas d'une détection à l'harmonique $2f$, le signal est maximal quand la position de la nanoparticule est alignée avec le maximum d'intensité $(x_0, y_0) = (0, 0)$ alors que pour une détection à la fréquence fondamentale f le signal est nul en $(0, 0)$. De plus, ce maximum ne change pas de position avec la longueur d'onde. Pour ces raisons, on utilise expérimentalement la détection à l'harmonique $2f$.

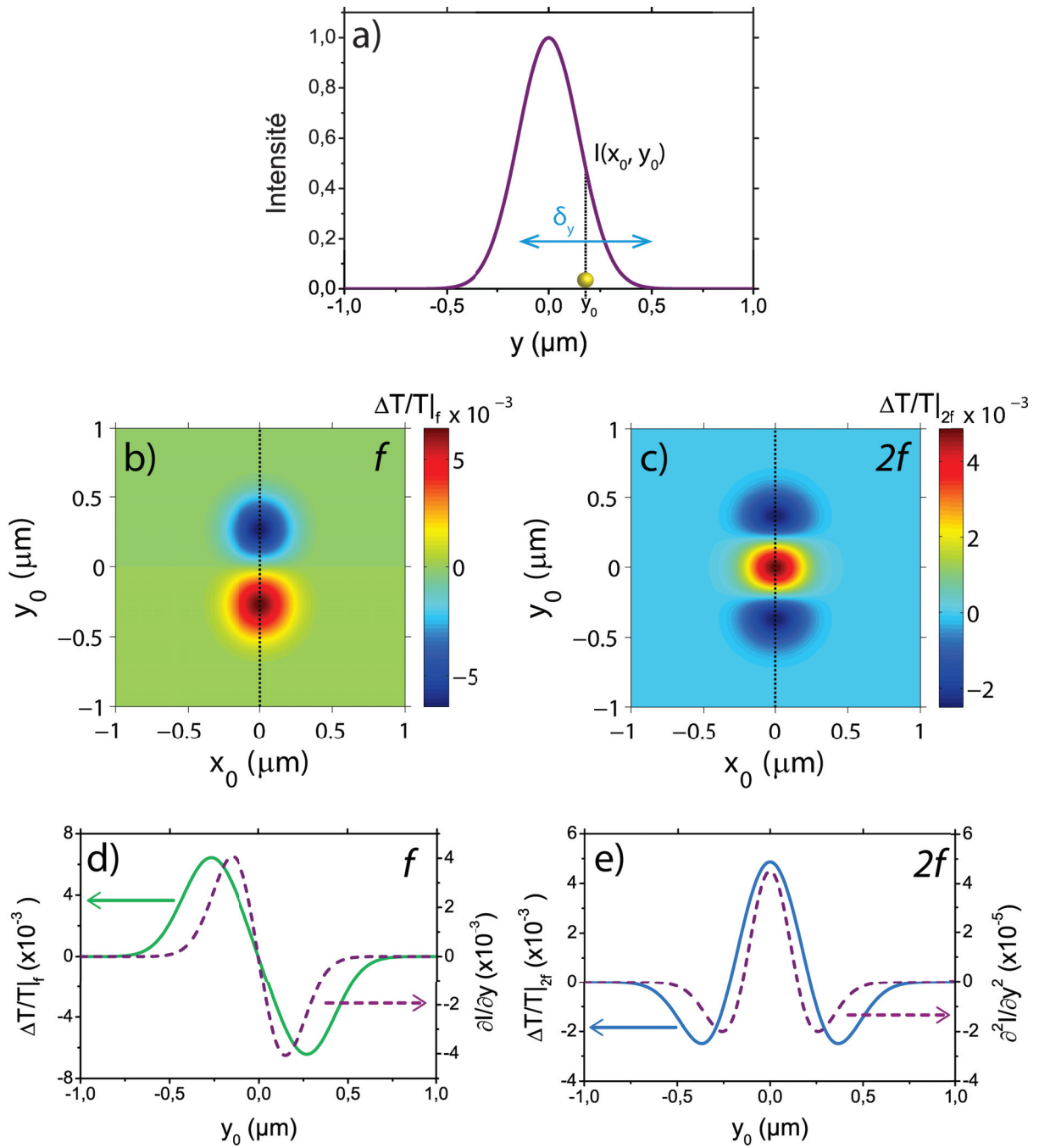


FIGURE 2.2 – Spectroscopie par modulation spatiale. a) Profil d'intensité gaussien avec position oscillante de la nanoparticule. Signal simulé d'une nanoparticule détecté à f (b) et $2f$ (c) en déplaçant la nanoparticule dans une fenêtre de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Profil (trait continu) selon l'axe (Oy) du signal simulé détecté à la fréquence fondamentale f (d) et à la fréquence harmonique $2f$ (e) et comparaison avec les dérivées première et seconde d'une gaussienne (trait tireté).

2.2.2 Dispositif expérimental : montage et calibration

2.2.2.a) Montage expérimental

Pour mettre en œuvre la spectroscopie par modulation spatiale, l'échantillon contenant les nanoparticules (voir 2.3.1 pour le détail) est placé sur 2 actionneurs piézoélectriques : le premier produit la modulation spatiale selon l'axe (Oy) d'une amplitude δ_y de quelques centaines de nanomètres et à une fréquence fixée de $f = 1,5 \text{ kHz}$; le deuxième, une platine de translation XY , positionne l'échantillon dans le plan (xOy) (figure 2.1) et permet d'effectuer un balayage dans une surface de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ avec une résolution de $0,3 \text{ nm}$ rendue possible grâce à un système de rétroaction.

Un faisceau laser dont la source sera détaillée dans la partie 2.2.3 est focalisé à l'aide d'un objectif de grandissement $100X$ et d'ouverture numérique $N.A. = 0,75$. À la limite de diffraction, un faisceau laser focalisé par l'ouverture circulaire de l'objectif présente un profil d'intensité d'Airy, assimilable en première approximation à un faisceau gaussien de même largeur à mi-hauteur d_0 liée à l'ouverture numérique $N.A$ de l'objectif et à la longueur d'onde λ du faisceau suivant :

$$d_0 = \frac{0,515}{N.A.} \lambda \quad (2.8)$$

soit $d_0 = 0,69 \cdot \lambda$ pour l'objectif utilisé. Le faisceau transmis est collecté par un deuxième objectif identique au premier et réfléchi vers une photodiode à avalanche. Le signal de la photodiode est transmis à un amplificateur à détection synchrone qui extrait la composante à f ou $2f$ du signal pour la communiquer à un ordinateur via une carte d'acquisition qui contrôle également la platine XY (figure 2.1).

On obtient ainsi une carte $|\Delta T/T|_{f,2f}$ en fonction de la position. La figure 2.3 représente un exemple d'image expérimentale d'un nano-objet (en l'occurrence une bipyramide d'or entourée d'argent), les valeurs de $\Delta T/T$ sont données en valeur absolue. On retrouve un profil similaire aux prédictions numériques de la figure 2.2.c).

2.2.2.b) Détermination quantitative de σ_{ext} : calibration du montage

L'amplitude du signal $\Delta T/T|_{2f}$ au niveau du maximum central, correspondant à ($x_0 = 0, y_0 = 0$) dans l'équation (2.7), peut être optimisé en jouant sur les paramètres du

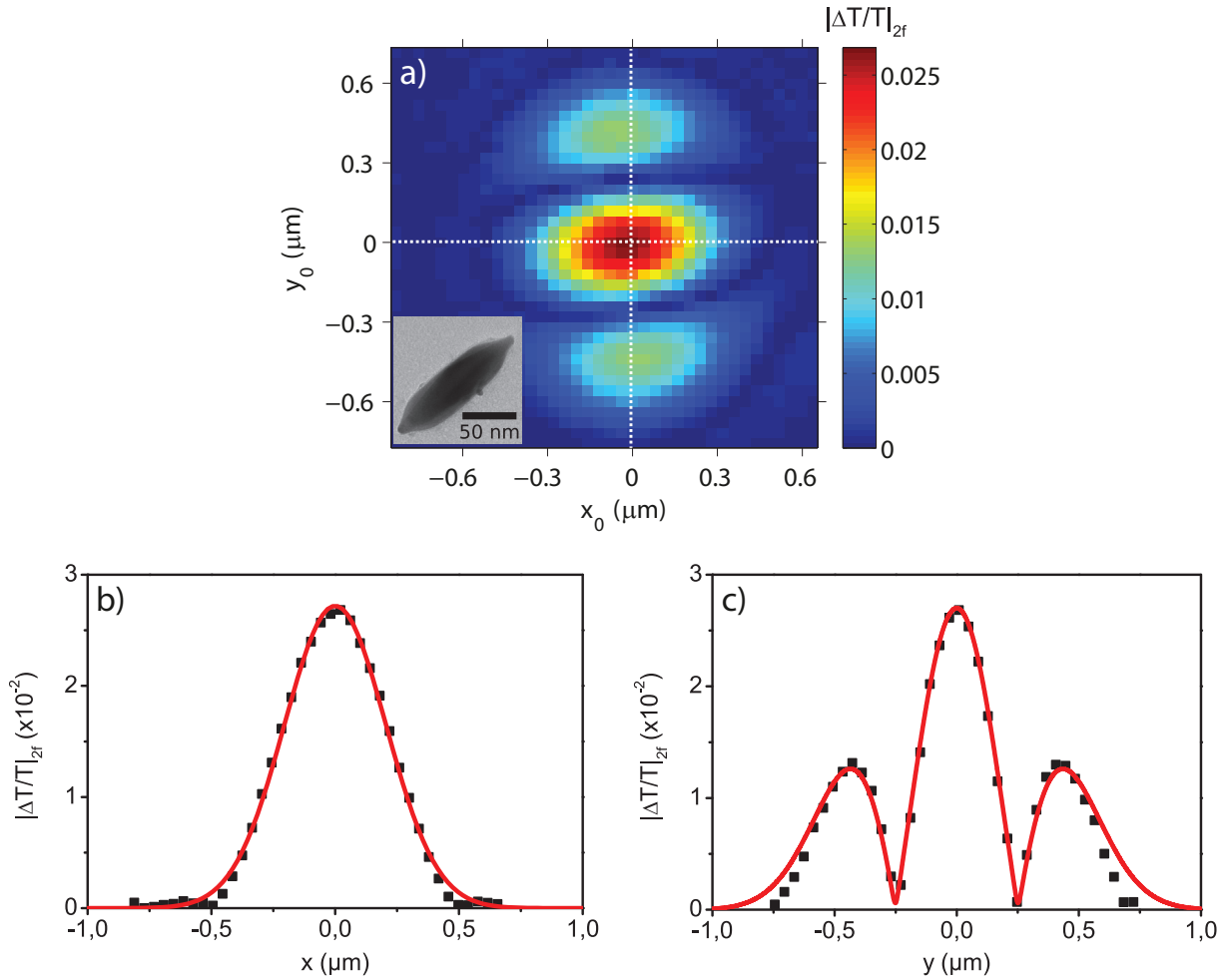


FIGURE 2.3 – (a) Signal expérimental $|\Delta T/T|_{2f}$ à la longueur d'onde $\lambda = 690$ nm dans une fenêtre de $1,5 \times 1,5 \mu\text{m}^2$ d'une bipyramide unique d'or entourée d'argent détectée à $2f$ avec une amplitude de vibration $\delta_y = 325$ nm. L'encart est l'image MET de la bipyramide. Profils (■) horizontal (b) et vertical (c) des coupes selon les lignes en pointillé blanc. Les courbes rouges représentent les ajustements par un profil gaussien (b) de largeur à mi-hauteur $d_0 = 0,7 \cdot \lambda$ pour la coupe horizontale et par la courbe théorique (c) (cf formule (2.7) avec $x_0 = 0$) pour la coupe verticale.

faisceau w ou de modulation δ_y . Dans le cas particulier de cette position ($x_0 = 0, y_0 = 0$), l'intégrale est calculable analytiquement et on obtient :

$$\left. \frac{\Delta T}{T} \right|_{2f}(0, 0) = \sigma_{ext} \frac{2}{w^2} I_1 \left(\frac{\delta_y^2}{w^2} \right) \exp \left(-\frac{\delta_y^2}{w^2} \right) = \sigma_{ext} \cdot R_{2f}(\delta_y, w) \quad (2.9)$$

avec I_1 la fonction de Bessel modifiée de première espèce d'ordre 1. On s'aperçoit que deux paramètres expérimentaux déterminent R_{2f} , le coefficient de proportionnalité entre le signal expérimental $\Delta T/T|_{2f}$ et la section efficace d'extinction σ_{ext} : l'amplitude de vibration δ_y (paramètre contrôlable expérimentalement) et la largeur du faisceau w (ou d_0), expérimentalement accessible grâce à un ajustement gaussien du profil perpendiculaire à la direction de vibration (figure 2.3.b)). En effet, l'application l'équation (2.7) au cas d'un profil d'intensité gaussien normalisé $g(x, y) = \frac{2}{\pi w^2} \exp \left(-2 \frac{x^2 + y^2}{w^2} \right)$, on trouve :

$$\left. \frac{\Delta T}{T} \right|_{2f}(x_0, y_0) = \frac{2\sigma_{ext}}{w^2} f_1(x_0) f_2(y_0) \quad (2.10)$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} f_1(x_0) = \exp \left(-2 \frac{x_0^2}{w^2} \right) \\ f_2(y_0) = \int_0^1 \exp \left(-2 \frac{(y_0 + \delta_y \sin(2\pi u))^2}{w^2} \right) \cos(4\pi u) du \end{cases} \quad (2.11)$$

le profil orthogonal à la vibration (selon l'axe (Ox_0) pour une position y_0 fixée) est donc bien celui du faisceau gaussien incident.

La figure 2.4 illustre l'effet de ces deux paramètres sur R_{2f} . Elle montre que R_{2f} augmente si la largeur du faisceau d_0 diminue et que pour chaque taille de faisceau, il existe un optimum d'amplitude de vibration $\delta_y \simeq d_0$ qui maximise le signal. Expérimentalement, l'amplitude de vibration est fixée à $\delta_y = 325$ nm qui correspond au maximum de R_{2f} pour une longueur d'onde de 500 nm.

Une fois les paramètres de modulation et de focalisation connus, la mesure expérimentale de $\Delta T/T|_{2f}(0, 0)$ nous permet de déterminer quantitativement σ_{ext} à partir de R_{2f} en inversant l'équation (2.9). Il est à noter qu'aucune hypothèse forte sur la réponse optique du nano-objet n'est nécessaire, R_{2f} ne dépendant que de paramètres expérimentalement mesurables. Le spectre d'extinction est alors donné en répétant les mesures optiques et leur calibration pour différentes longueurs d'onde. La figure 2.5 décrit l'évolution du coefficient $R_{2f}(\delta_y, w(\lambda))$ en fonction de la longueur d'onde, sa réduction étant une conséquence directe de l'augmentation de la taille du faisceau, limitée par diffraction.

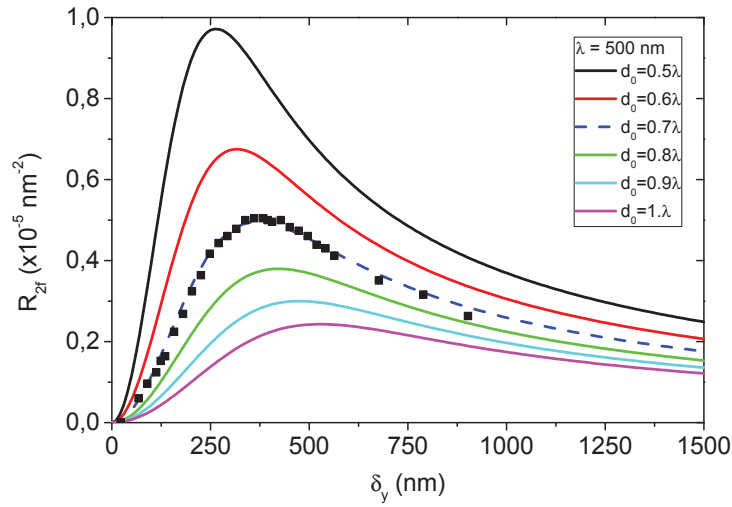


FIGURE 2.4 – $R_{2f}(\delta_y, w)$ en fonction de l'amplitude de vibration δ_y . Les différentes courbes correspondent à différentes tailles de faisceau à longueur d'onde fixée $\lambda = 500$ nm. La courbe tiretée se rapproche des paramètres expérimentaux ($d_0 = 0,7 \cdot \lambda$, taille du faisceau correspondant à la limite de diffraction). Les carrés noirs (■) représentent les valeurs mesurées sur une nanoparticule d'or de diamètre 30 nm éclairée par une longueur d'onde $\lambda = 500$ nm.

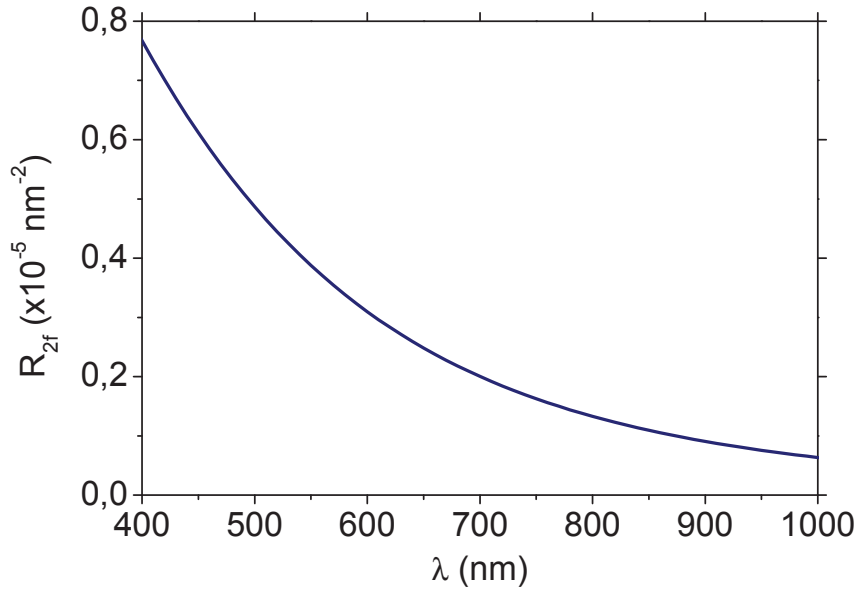


FIGURE 2.5 – Coefficient de calibration $R_{2f}(\lambda)$ calculé pour une amplitude de vibration $\delta_y = 325$ nm et une taille de faisceau $d_0 = 0,7 \cdot \lambda$.

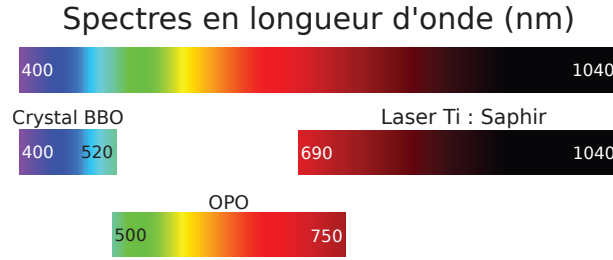


FIGURE 2.6 – Plages de longueur d’onde utilisée pour réaliser des spectres et celles des différentes sources lumineuses.

2.2.3 Sources laser

Notre expérience utilise plusieurs sources de lumière pour mesurer l’extinction de nanoparticules individuelles sur une large gamme de longueurs d’onde allant de l’ultra-violet au proche infra-rouge.

2.2.3.a) Laser Titane-Saphir

La première source est un laser titane-saphir (ou Ti : Saphir) commercial accordable sur une gamme de longueur d’onde de 690 nm à 1040 nm soit du rouge au proche infra-rouge (voir figure 2.6). La puissance de sortie est de l’ordre de 2 W. Le milieu amplificateur est une inclusion d’ions titane trivalents Ti^{3+} dans une matrice de saphir (Al_2O_3). Pour effectuer l’inversion de population au sein des ions titane, le milieu amplificateur est pompé à une longueur d’onde de 532 nm proche du pic d’absorption de cristal Ti : Saphir. Cette longueur d’onde est produite par un laser $Nd : YVO_4$ qui génère une longueur d’onde de 1064 nm qui est ensuite doublée en fréquence par un cristal non-linéaire de LBO. Les modes longitudinaux de la cavité sont accordés en phase grâce à un modulateur acousto-optique permettant la génération d’impulsions courtes de l’ordre de 100 fs avec une fréquence de répétition de 80 MHz.

Deux dispositifs basés sur des mécanismes d’optique non-linéaire permettent de générer d’autres gammes de longueurs d’onde à partir de la source Ti : Saphir (figure 2.6).

2.2.3.b) Génération de seconde harmonique

La génération de seconde harmonique (SHG pour *second harmonic generation*) est un processus d’optique non-linéaire réalisé dans un cristal se caractérisant par la création

d'un photon d'énergie double $2\hbar\omega$ à partir de deux photons incidents d'énergie $\hbar\omega$ (voir figure 2.7a). Le cristal doit respecter certaines propriétés pour une génération efficace : être biréfringent et transparent et son réseau cristallin ne doit pas être centrosymétrique. De plus, tout processus d'optique non-linéaire nécessite de forte puissance incidente. Alors, l'utilisation de laser à impulsions qui délivre de forte puissance crête est essentielle pour réaliser la SHG.

Nous utilisons un cristal de 100 nm d'épaisseur de Bêta-borate de baryum (BBO) qui nous permet d'obtenir à partir du laser Ti : Saphir une gamme de longueur d'onde de 345 à 520 nm soit de l'ultra-violet au vert (voir figure 2.6). Cependant, les objectifs de microscope que nous avons utilisés possèdent une faible transmission pour les longueurs d'onde inférieures à 400 nm, ce qui limite la gamme de longueurs d'onde exploitables pour la microscopie de nanoparticules uniques.

2.2.3.c) Oscillateur paramétrique optique

Pour obtenir la gamme du spectre intermédiaire (500 - 700 nm) entre celles générées par le laser et à l'aide du cristal BBO, on utilise l'amplification paramétrique. Ce processus d'optique non-linéaire réalisé dans un cristal génère, à partir d'un photon incident dit de pompe d'énergie $\hbar\omega_p$, deux photons appelés signal et complémentaire d'énergies respectives $\hbar\omega_s$ et $\hbar\omega_c$ telles qu'il y ait conservation de l'énergie i.e. $\hbar\omega_p = \hbar\omega_s + \hbar\omega_c$ (voir figure 2.7b). En plus de la conservation d'énergie, les photons créés doivent minimiser le désaccord de phase i.e. $\Delta\vec{k} = \vec{k}_p - \vec{k}_s - \vec{k}_c$, avec \vec{k}_i le vecteur d'onde du photon i , pour que le processus soit efficace.

Même dans ces conditions, le rendement reste cependant faible. Pour accroître le gain, le cristal est placé dans une cavité optique en résonance à la longueur d'onde du faisceau signal (voir figure 2.7c). On parle alors d'oscillateur paramétrique optique (OPO). Les quelques photons signal créés par amplification paramétrique réalisent une oscillation dans la cavité et conduisent à l'amplification de la production de photons signal dans le cristal.

La figure 2.8 représente un schéma de l'OPO que nous utilisons expérimentalement ; la Ti : Saphir à 820 nm est doublé en fréquence dans un cristal SHG produisant des photons à 410 nm, qui sont focalisés sur le cristal OPO. Ce cristal va produire par amplification

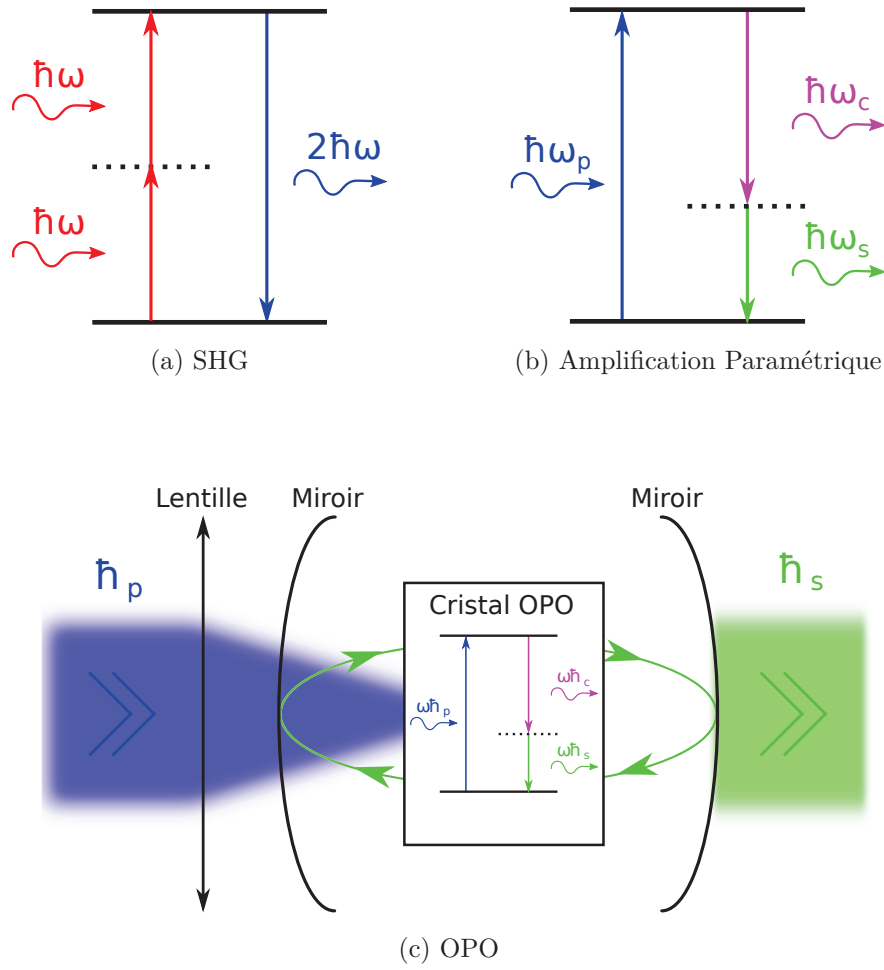


FIGURE 2.7 – Processus d'optique non-linéaire. (a) Principe de la génération de seconde harmonique. (b) principe de l'amplification paramétrique et application dans le cas de l'oscillateur paramétrique optique (c).

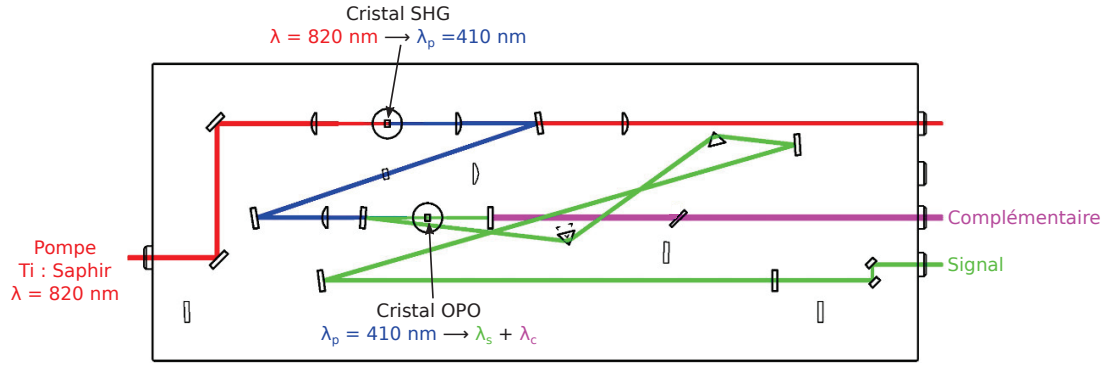


FIGURE 2.8 – Schéma représentant l'intérieur d'un oscillateur paramétrique optique.

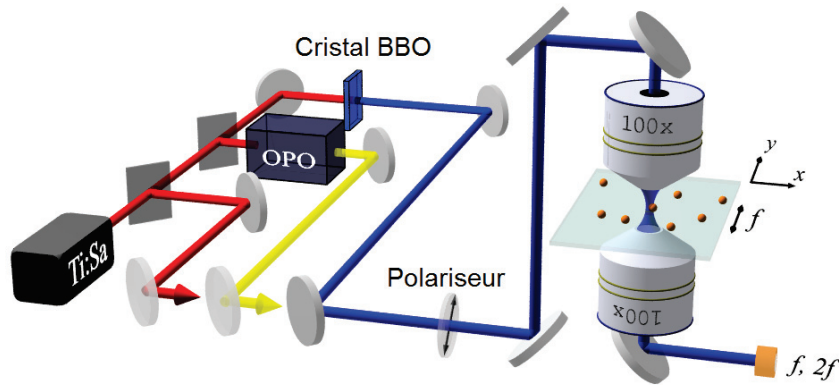


FIGURE 2.9 – Schéma représentant les 3 sources laser pour obtenir un spectre complet dans la gamme 400-1040 nm. Des miroirs escamotables permettent de choisir la source désirée.

paramétrique les ondes signal et complémentaire. Le faisceau signal oscille au sein de la cavité résonante et est extrait hors de la cavité. La plage de longueur d'onde du faisceau signal va de 500 nm à 750 nm (figure 2.6). Le faisceau complémentaire (950-2500 nm) n'est pas utilisé dans nos expériences.

Les différentes sources de lumière résumées dans la figure 2.9 permettent la génération de longueurs d'onde allant de 400 à 1040 nm (figure 2.6). Des miroirs escamotables permettent de choisir la source qui est envoyée vers l'objectif. Le spectre d'une nanoparticule peut-être fortement dépendant de la polarisation du faisceau, notamment pour les particules allongées telle que nano-bâtonnets ou bipyramides. La polarisation est donc contrôlée avant l'objectif par la combinaison d'une lame quart-d'onde et d'un polariseur de Glan.



FIGURE 2.10 – Chronophotographie.

2.2.4 Combinaison SMS et Pompe-Sonde

La spectroscopie par modulation spatiale nous permet de détecter une nanoparticule unique et de mesurer son spectre d'extinction, mais peut également être combinée à un montage pompe-sonde pour étudier la réponse optique non-linéaire ultra-rapide de la nanoparticule [33].

À l'image d'une chronophotographie (voir figure 2.10) qui permet de décomposer un mouvement par prises de vue successives, la technique de pompe-sonde permet de décomposer la cinétique de processus physiques après excitation du système en le sondant à différents instants après l'excitation.

Expérimentalement, cette approche se base sur l'utilisation de lasers impulsionnels. Une première impulsion dite de pompe est absorbée par la nanoparticule unique d'intérêt, la plaçant hors-équilibre, une deuxième impulsion dite de sonde retardée par rapport à la pompe va mesurer les variations de propriétés optiques du nano-objet induites par l'excitation et les différents mécanismes de retour à l'équilibre. Les variations des propriétés optiques fournissent ainsi des informations sur les dynamiques électroniques, vibrationnelles et thermiques de ces nano-objets qui ont chacune des échelles de temps caractéristiques différentes : de l'ordre de 100 fs, quelques ps et quelques centaines de ps respectivement pour des nanoparticules de métaux nobles de quelques nanomètres de diamètre (partie 1.3).

L'utilisation de deux longueurs d'onde différentes pour les impulsions de pompe et de sonde permet de filtrer spectralement le faisceau de pompe à la sortie du dispositif et de ne détecter que le faisceau de sonde et ses variations de transmission. En pratique, les faisceaux de pompe et de sonde sont superposés sur la nanoparticule, donnant lieu à

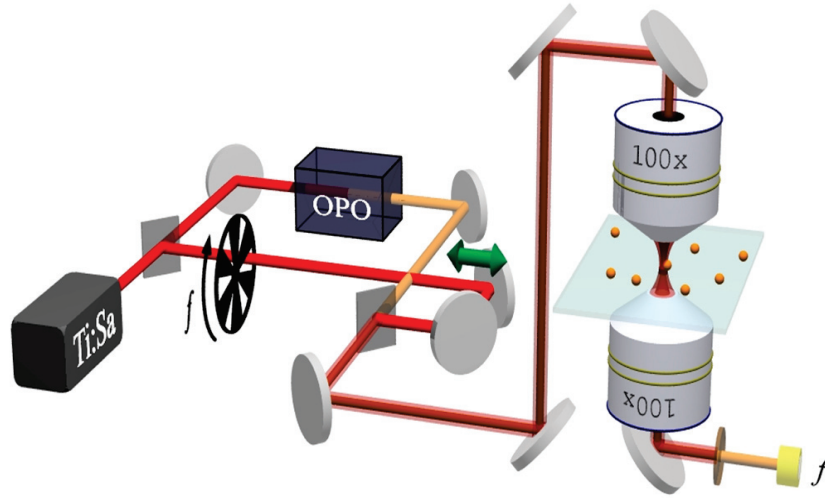


FIGURE 2.11 – Montage Pompe-Sonde à deux couleurs. Sur cet exemple, la pompe est délivrée par le laser Ti : Saphir, modulée par un hacheur, retardée par une platine de translation (flèche verte) et filtrée avant la photodiode. La sonde provient de l'OPO.

des images SMS d'extinction linéaire. Une fois alignées, la modulation spatiale est arrêtée. Ensuite, en variant le retard t_D entre les impulsions de pompe et de sonde, on peut mesurer les variations temporelles des propriétés optiques, c'est-à-dire directement avoir accès à la variation de la section efficace d'extinction $\Delta\sigma_{ext}(t_D)$, liée aux variations de transmission optique relative du faisceau de sonde propriétés optiques par :

$$\left. \frac{\Delta T}{T} \right|_{P/S}(t_D) = -\frac{\Delta\sigma_{ext}(t_D)}{S} \quad \text{avec} \quad \Delta\sigma_{ext}(t_D) = \frac{\partial\sigma_{ext}}{\partial\epsilon_1}\Delta\epsilon_1(t_D) + \frac{\partial\sigma_{ext}}{\partial\epsilon_2}\Delta\epsilon_2(t_D) \quad (2.12)$$

où S est la surface du faisceau de sonde ($S = \pi d_0^2/(4 \ln(2))$) pour un faisceau gaussien de largeur à mi-hauteur d_0). Pour détecter et mesurer ces variations avec une sensibilité élevée, la puissance de la pompe est modulée à la fréquence $f = 30 \text{ kHz}$ à l'aide d'un hacheur placé sur le parcours du faisceau (cf figure 2.11). Les variations de transmission du faisceau de sonde induites par la modulation du faisceau de pompe sont détectées par une photodiode à avalanche et un amplificateur à détection synchrone à la fréquence de modulation f . Le délai entre les impulsions de pompe et de sonde est contrôlé par ordinateur en utilisant une platine motorisée de déplacement munie d'un miroir coin de cube. Le pas minimal de la platine est de $0,1 \mu\text{m}$, soit un délai minimal de $0,7 \text{ fs}$.

2.3 Préparation et caractérisation des nano-objets étudiés

La caractérisation morphologique (taille, forme) des nano-objets étudiés optiquement est d'une importance primordiale pour analyser précisément leur réponse optique mesurée par la spectroscopie par modulation spatiale. Dans cette perspective, la microscopie optique n'est pas applicable à cause de la diffraction qui en limite la résolution à quelques centaines de nanomètres, par contre la microscopie électronique, qui utilise des électrons très énergétiques, permet des résolutions subnanométriques.

2.3.1 Préparation des nano-objets étudiés

L'étude optique de nano-objets uniques en champ lointain impose une séparation suffisante entre nano-particules. En effet, une seule nanoparticule doit être éclairée à la fois et comme la limite de diffraction régit la taille minimale du faisceau (entre 300 et 700 nm), la densité maximale de nano-objets possible est de l'ordre de 1 nanoparticule par μm^2 . Cette exigence peut être prise en compte dès la fabrication (notamment dans le cas de nano-objets lithographiés). Dans le cas de nano-particules synthétisées par voie chimique sur un substrat (comme des nanofils), on peut être amené à les transposer en solution, ou à les fixer sur un dispositif de nanomanipulation (exemple : sur des pointes de tungstène) [34]. Dans le cas de nanoparticules en solution, on réalise un dépôt par enduction centrifuge (en anglais spin coating) sur un substrat de bonne qualité optique (lamelle de microscopie ou grilles fines de microscopie électronique). Cette méthode a été initialement utilisée pour la fabrication de couche mince sur des surfaces planes [35]. Elle se résume à un dépôt grâce à une micro-pipette d'une goutte de solution de concentration ajustée pour donner une densité de nano-objets satisfaisante sur le substrat d'intérêt fixé sur un plateau en rotation (figure 2.12).

Afin de pouvoir effectuer à la fois la microscopie électronique et la mesure optique d'un même nano-objet, nous avons utilisé comme substrat des membranes fines transparentes aux électrons recouvertes d'un maillage créant des cases permettant le repérage des nano-objets déposés (grilles MET). La membrane est soit en silice soit carbone (figure 2.13), d'épaisseur respective 40 et 20 nm. Plus de détails sur la géométrie de la grille de silice

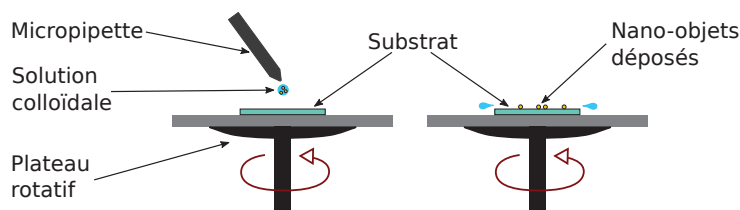


FIGURE 2.12 – Dépôt d’une solution colloïdale de nanoparticules par enduction centrifuge.

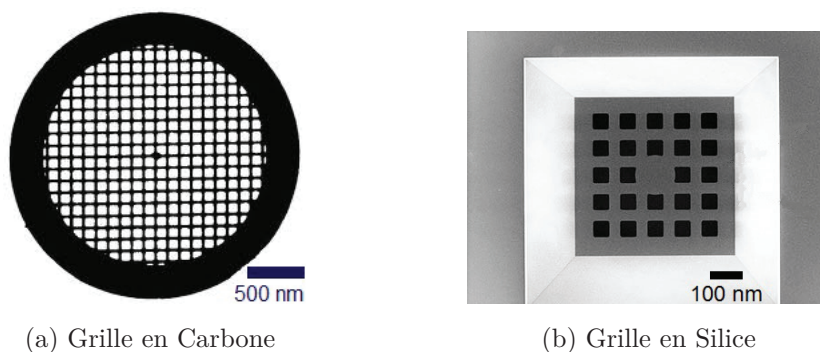


FIGURE 2.13 – Grilles de microscopie électronique utilisées pour le dépôt de nano-objets.

sont donnés dans la figure 2.14.

Après dépôt, nous réalisons une première séance de microscopie électronique à faible flux électronique. Cette première séance va nous permettre de repérer sans endommagement des nanoparticules d’intérêt dans les cases de la grille. Une deuxième séance après les mesures optiques est effectuée pour obtenir des images à grandissement plus élevé, et ainsi caractériser morphologiquement les nano-objets.

2.3.2 Microscopie électronique

Nous réalisons, suivant les échantillons, soit une microscopie électronique par balayage (MEB) soit par transmission (MET) [36].

2.3.2.a) Microscope électronique à balayage

La caractérisation de nano-objets déposés sur substrat opaque aux électrons, comme par exemple le silicium très utilisé pour la croissance de nano-fils (voir figure 2.15c), se fait par microscopie électronique à balayage (MEB).

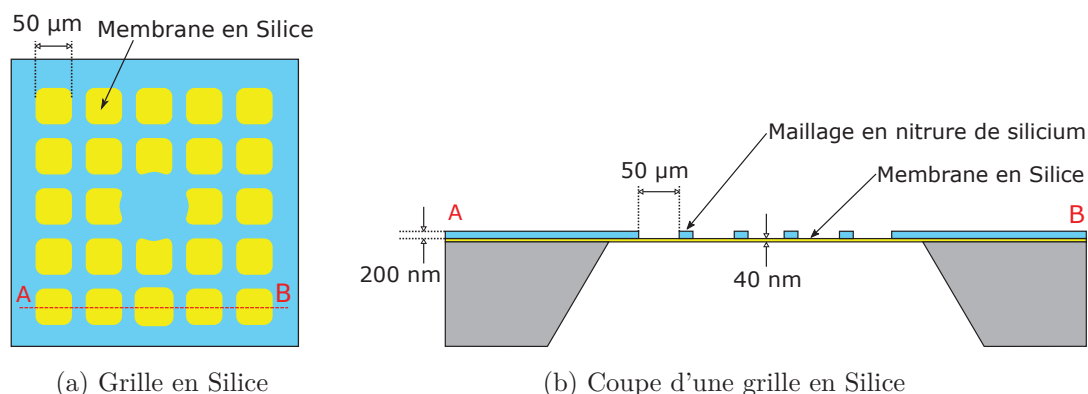


FIGURE 2.14 – (a) Schéma représentant une grille avec une membrane en silice de 40 nm d'épaisseur ainsi qu'une coupe horizontale de la grille (b) correspondant à la ligne tiretée du panel (a).

Expérimentalement, nous avons utilisé le MEB FEI Nova NanoSEM 450 (cf figure 2.15b) de la plateforme Nanofils et Nanotubes lyonnaise. Le principe est présenté à la figure 2.15a. Un faisceau d'électrons créé par un canon est accéléré et focalisé finement sur l'échantillon dans une enceinte sous vide. Des électrons secondaires vont être émis à partir du point de focalisation et détectés. Un système de bobines magnétiques permet de déplacer le point de focalisation pour balayer l'échantillon, ainsi pour chaque point on obtient un signal proportionnel au nombre d'électrons secondaires détectés, conduisant à une image 2D de l'échantillon.

2.3.2.b) Microscope électronique à transmission

Dans le cas de nano-objets déposés sur une grille MET (cf paragraphe 2.3.1), nous effectuons une microscopie électronique à transmission.

Nos mesures ont été réalisées avec le microscope TOPCON EM - 002B (cf figure 2.16b) de l'Institut Lumière Matière. La source ou canon d'électrons est une pointe de Hexaborure de Lanthane LaB_6 chauffée qui émet des électrons par émission thermoionique. Les électrons sont accélérés à des énergies élevées (120 keV) dans une enceinte sous vide par des électrodes et condensés grâce à des lentilles magnétiques sur la grille MET (voir figure 2.16a). La grille MET est fixée sur un porte-objet permettant de la déplacer. En présence d'un nanoparticule métallique, des électrons peuvent être absorbés, déviés et diffractés par le réseau cristallin. Après transmission à travers la grille, le faisceau d'élec-

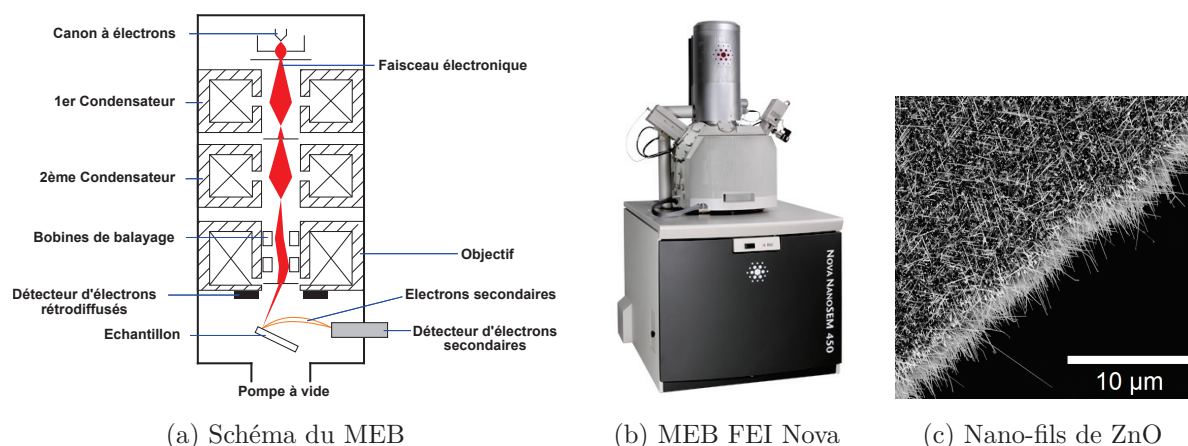
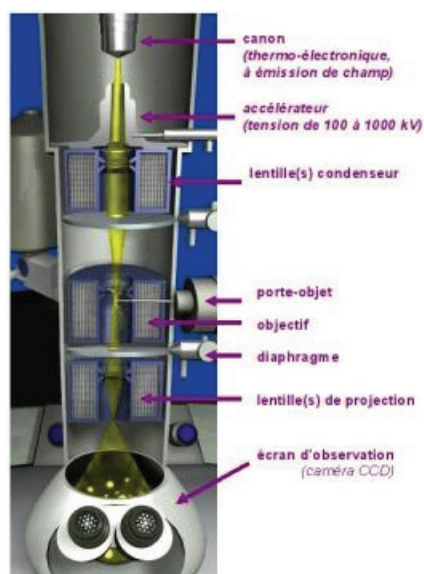


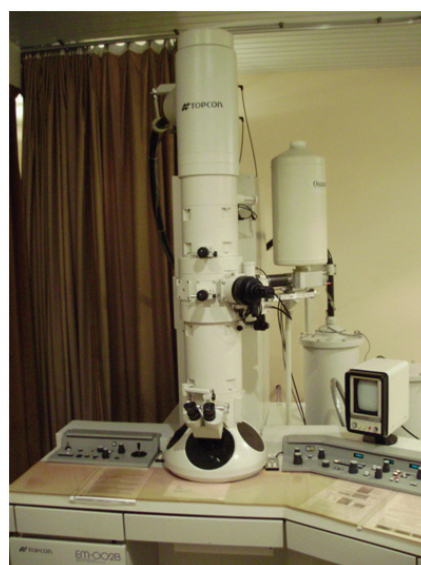
FIGURE 2.15 – (a) Schéma représentant l'intérieur d'un MEB. (b) Photo du MEB FEI Nova NanoSEM 450 utilisé durant ma thèse. (c) Image MEB d'une forêt de nano-fils de ZnO sur substrat de silicium.

trons est collecté par un système de deux lentilles magnétiques : un objectif et une lentille de projection qui grandissent et projettent l'image de la grille sur un écran phosphorescent sensible aux électrons ou sur une caméra CCD. Dans le cas général, le microscope fonctionne en champ clair avec les nanoparticules apparaissant plus sombres. À partir de ces images connaissant le grandissement, on peut caractériser le nano-objet : sa géométrie et sa structure (densité, composition).

Il existe d'autres modes d'imagerie, notamment la microscopie électronique à balayage par transmission (ou MEBT). Le faisceau est fortement focalisé sur l'échantillon et balayé pour permettre de reconstruire une image 2D. Avec ce mode, on peut observer les électrons qui sont fortement diffractés donc avec des angles de sortie élevés. On parle alors de *high-angle annular dark field imaging* (HAADF). On obtient une image à fond sombre où les nanoparticules apparaissent en clair. Ces électrons proviennent de la diffraction par le noyau des éléments constitutifs (diffraction de Rutherford) du nano-objet. Le signal obtenu dépend alors de l'épaisseur de l'échantillon et du numéro atomique local donc de la composition [37]. Ce type d'imagerie a été utilisée pour la caractérisation tomographique de nano-objets, voir paragraphe suivant.



(a) Schéma du MET



(b) Microscope TOPCON

FIGURE 2.16 – Microscopie électronique à transmission. (a) Schéma de l'intérieur du microscope. (b) Microscope électronique de marque TOPCON.

2.3.3 Tomographie électronique

La microscopie électronique à transmission donne une image 2D qui est la projection dans le plan perpendiculaire au faisceau électronique du volume du nano-objet. Il peut cependant être utile de connaître plus en détail la forme tri-dimensionnelle d'un nano-objet. La tomographie électronique ou MET-3D développée à cette fin est basée sur une idée simple : prendre des images MET pour différentes orientations du nano-objet et ensuite effectuer une reconstruction 3D de son volume.

Les recherches effectuées dans le cadre de cette thèse ont fait l'objet d'une collaboration avec une équipe de Strasbourg (O. Ersen, IPCMS), pour les caractérisations tomographiques des nano-objets. Pour cela, l'échantillon est placé sur un support mobile à l'intérieur du MET. Un logiciel d'acquisition permet d'incliner le support selon une série d'angles dans une gamme de -70° à $+70^\circ$, avec un incrément de 2° , et de faire automatiquement l'acquisition d'une image du nano-objet pour chaque angle (figure 2.17a).

La reconstruction 3D du nano-objet peut être réalisée par différents algorithmes (figure 2.17c). L'un d'eux appelé *weighted back projection* est présenté à la figure 2.17b : il consiste à redistribuer l'intensité de chaque pixel selon une ligne droite perpendiculaire

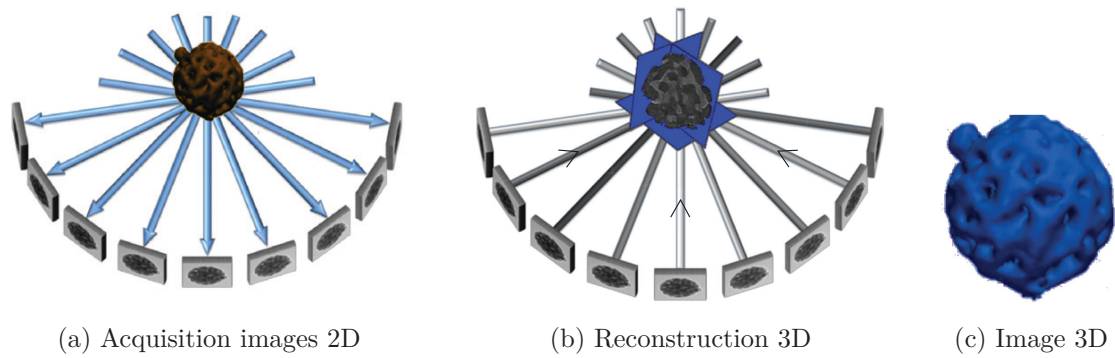


FIGURE 2.17 – Principe de la MET-3D. (a) Série d’images 2D pour différentes inclinaisons. (b) Algorithme de reconstruction 3D. (c) Image 3D après reconstruction [39].

à l’image 2D et cela pour chaque image. Après filtrage, on obtient l’image 3D [38]. La tomographie complète d’un nano-objet permet ensuite de réaliser des sections du nano-objet (figure 2.18). Les images peuvent être prises en champ clair mais également en utilisant la MEBT en mode HAADF ce qui permet de distinguer les différents métaux qui peuvent composer le nano-objet. Il est à noter que toutes ces mesures sont réalisées sur des échantillons déposés sur des grilles de carbone uniquement. En effet, la tomographie exige des temps d’exposition long par rapport à la MET et un matériau conducteur aux électrons pour éviter les effets de charge qui déforment les images, propriété non respectée par les grilles en silice. Au cours du chapitre 3, on verra comment le substrat en carbone (optiquement absorbant) influence la réponse optique de nano-objets métalliques.

2.4 Modélisation numérique de la réponse optique

Lorsque la caractérisation géométrique est réalisée, nous avons utilisé ces informations pour modéliser la réponse optique des nano-objets étudiés en se basant sur leur forme et taille précise, et comparer aux mesures expérimentales effectuées par SMS.

2.4.1 Limites de la théorie de Mie

La théorie de Mie (voir 1.2.3) permet de calculer analytiquement les sections efficaces de nano-objets avec des géométries simples (sphère, cylindre,...) placés dans des environnements homogènes.

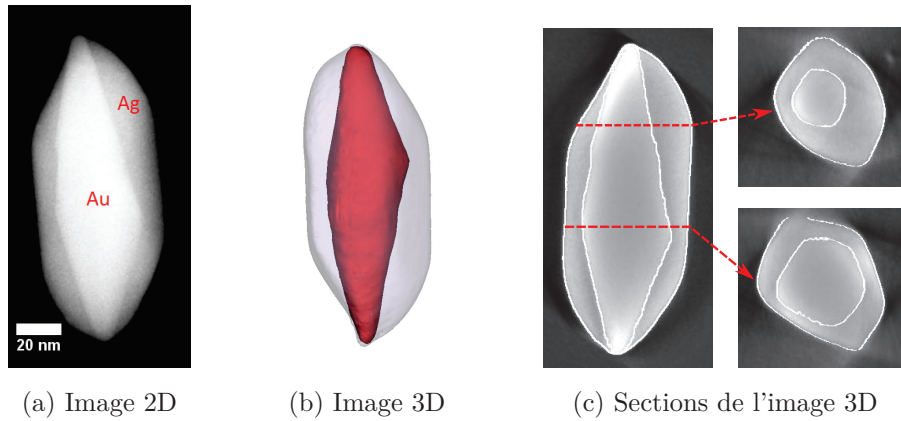


FIGURE 2.18 – Tomographie électronique d’une bipyramide d’or entourée d’argent. (a) Image 2D réalisée par MEBT en mode HAADF. (b) Reconstruction 3D de la bipyramide. (c) Sections selon l’axe de la bipyramide et perpendiculaire à celui-ci.

Cependant, la plupart des échantillons étudiés durant ma thèse présentaient des formes plus complexes : c’est le cas des nano-bâtonnets, bipyramides d’or et celles entourées de silice ou d’argent (encart de la figure 2.3). De plus, nos mesures optiques sont réalisées sur des nano-particules déposées sur un substrat, donc dans un environnement non homogène. Nous avons donc privilégié une approche numérique plus versatile que la théorie de Mie pour l’analyse des spectres expérimentaux.

2.4.2 Méthode des éléments finis

La description de la réponse optique d’un nano-objet, éclairé par une onde électromagnétique dans son environnement, se base sur la résolution des équations de Maxwell, avec les conditions aux limites appropriées. Un certain nombre d’approches sont possibles ayant pour point commun une discrétisation de l’espace conduisant à un problème de dimension finie (différences finies, éléments finis). Dans notre groupe, nous utilisons la méthode des éléments finis (en anglais *Finite Element Method* ou FEM) [40] basée sur un maillage de l’espace. La résolution du problème se limite ainsi à un système linéaire dont les inconnues sont les valeurs de la grandeur calculée (ex : champ électrique \vec{E}) sur les nœuds du maillage.

Les simulations sont effectuées en utilisant le logiciel commercial COMSOL Multiphysics, qui donnent accès, in fine, à la section efficace d’extinction d’une nanoparticule.

L'utilisateur définit le système en construisant l'objet en respectant sa géométrie donnée par la microscopie électronique, en fixant son indice de réfraction et en définissant des conditions aux limites du domaine de simulation.

La figure 2.19 est un schéma représentant une section 2D du système 3D modélisé. À titre d'exemple, le nano-objet simulé est une bipyramide d'or entourée d'argent (similaire à l'encart de la figure 2.3) dont les tailles proviennent de l'imagerie électronique. Il est déposé sur un substrat d'épaisseur a et d'indice de réfraction n_s connus et mesurés (1,45 pour la silice, $2,3 + 0,5i$ pour le carbone), et dans un environnement extérieur d'indice n_m laissé variable pour prendre en compte la présence possible d'eau et de surfactants autour de la bipyramide. L'espace calculé est limité par la sphère S_3 . Entre les sphères S_2 et S_3 est placée une couche absorbante parfaitement adaptée (*Perfectly Matched Layer* ou *PML*). Cette couche est un artifice de simulation introduite pour absorber les ondes électromagnétiques incidentes et diffusées, afin d'éviter toute réflexion vers le domaine de simulation.

Le champ électrique total dans la zone de simulation est défini comme $\vec{E} = \vec{E}_i + \vec{E}_s$ avec \vec{E}_i le champ incident, défini par l'utilisateur, solution des équations de Maxwell en l'absence de nanoparticule, et \vec{E}_s le champ diffusé par la nanoparticule, calculé par le programme. La simulation nous donne le champ électrique (ainsi que de nombreuses grandeurs dérivées) en tout point de la zone de calcul. L'absorption est alors déterminée en évaluant la puissance dissipée par effet Joule au sein du nano-objet, et la diffusion est déterminée en calculant le flux du vecteur de Poynting du champ diffusé sur une surface fermée S_1 entourant l'objet. La simulation est répétée pour plusieurs longueurs d'onde incidentes afin d'obtenir un spectre d'extinction.

Plus généralement, la modélisation numérique via COMSOL ne se limite pas aux problèmes d'électromagnétisme, mais permet la résolution de problèmes dans différents domaines de la physique. Ainsi, au cours de cette thèse nous avons utilisé ce logiciel pour résoudre des problèmes de mécanique de milieux continus comme la détermination de périodes de modes de vibration d'un nano-objet (voir chapitre 4). La composition est alors définie par les constantes d'élasticité (module d'Young et coefficient de Poisson pour les matériaux polycristallins) du nano-objet et la simulation est basée sur la résolution de l'équation de Navier (milieux continus).

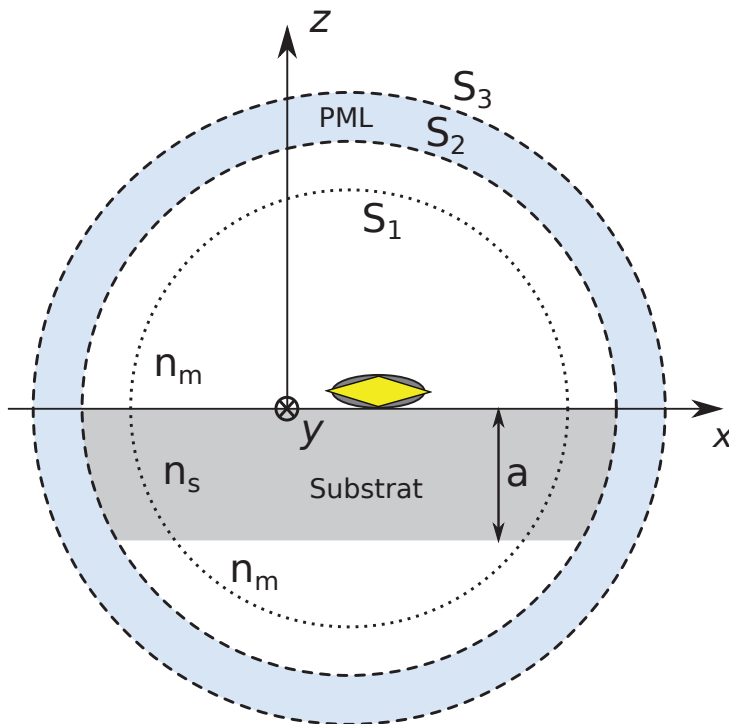


FIGURE 2.19 – Schéma représentant une coupe selon la plan (xOz) du système modélisé.

2.5 Triple corrélation : optique – imagerie électronique – simulations

La corrélation entre la mesure quantitative de la réponse optique d'une nanoparticule individuelle, son imagerie électronique et sa simulation de sa réponse optique constitue un outil puissant pour comprendre les propriétés des nano-objets.

À titre d'exemple la figure 2.20 montre l'image électronique et optique d'une case de grille MET en silice, où l'on peut repérer plusieurs nano-objets visibles sur les deux images.

La figure 2.21 montre les spectres optiques et la morphologie (forme et taille) mesurée par TEM de deux de ces nano-objets (bipyramides d'or). En se basant, sur leur morphologie précise, la méthode des éléments finis permet de simuler la réponse optique avec pour seuls paramètres l'indice de réfraction n_m de l'environnement et les largeurs spectrales des résonances. Dans cet exemple, cette corrélation permet donc de caractériser optiquement l'environnement local d'un nano-objet. La valeur déduite de l'indice de réfraction n_m nous renseigne directement sur l'environnement proche du nano-objet : une valeur proche de 1

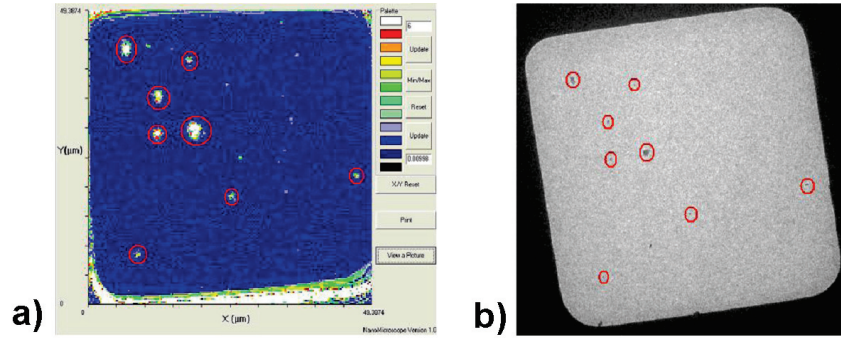


FIGURE 2.20 – Corrélation entre l’image MET et la SMS. (a) Image par SMS de grille de silice. (b) Image MET d’une case de la même case.

indique une épaisseur faible d’eau et/ou surfactant, au contraire une valeur élevée proche de 1,4-1,5 indique une densité importante de surfactant entourant la nanoparticule [41]. Ces deux situations ont été rencontrées lors de nos études de nanoparticules individuelles, selon le type de synthèse chimique effectuée.

Dans le cas montré figure 2.21, les mesures de spectres d’extinction par SMS de deux bipyramides d’or uniques corrélée avec les spectres simulés utilisant les tailles mesurées par l’imagerie MET en adaptant l’indice de réfraction de l’environnement n_m pour obtenir un bon ajustement, donnent une valeur proche de l’unité. Ceci indique dans ce cas un environnement local *propre*, avec peu de surfactants au voisinage des nano-objets, comme attendu suite à plusieurs rinçages de la solution colloïdale initiale.

Cette triple corrélation sera exploitée dans les études décrites dans le chapitre suivant, apportant des informations précieuses pour la compréhension de la réponse optique de nano-objets de forme complexe dispersés sur un substrat absorbant.

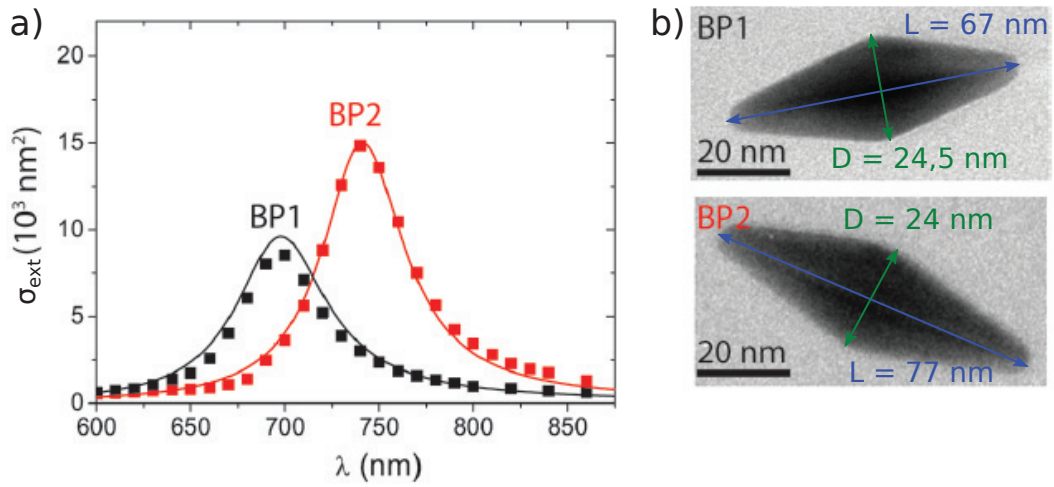


FIGURE 2.21 – Corrélation entre les spectres d’extinction expérimentaux et simulés de deux bipyramides individuelles. (a) Spectres d’extinction de deux bipyramides d’or uniques réalisés par SMS. Les carrés représentent les points expérimentaux et les lignes continues le résultat des simulations par méthode des éléments finis prenant en compte les tailles réelles des bipyramides et la présence du substrat de silice, et fixant l’indice de réfraction de l’environnement à $n_m = 1,05$ pour BP1 et $n_m = 1,15$ pour BP2. (b) Images MET des bipyramides indiquant leurs longueurs L et leurs diamètres D respectifs [41].

Chapitre 3

Résonance plasmon de surface de nano-objets uniques déposés : effets d'environnement, d'orientation et de forme

La réponse optique de nano-objets métalliques, affectée principalement par les effets plasmoniques, a beaucoup été étudiée expérimentalement et théoriquement durant cette dernière décennie. En effet, celle-ci peut être accordée en modifiant les caractéristiques de la résonance plasmon de surface (RPS : longueur d'onde de résonance, amplitude, largeur spectrale, distribution du champ électromagnétique) en variant la composition, la forme et l'environnement du nano-objet [25, 42]. Comme la plupart des études traitent de nanoparticules déposées sur une surface [25, 43, 44], il est important de comprendre l'effet du substrat dans la réponse optique des nano-objets.

Le cas des substrats diélectriques a déjà été largement étudié, le principal effet observé était un décalage spectral vers le rouge de la résonance, suite au dépôt [45, 46], conséquence d'une augmentation de l'indice de réfraction effectif, lorsque le substrat a un indice plus grand que le milieu environnant. Dans le cas de substrat absorbant, nous allons voir dans ce chapitre que l'effet principal est un élargissement spectral de la résonance plasmon de surface dont nous allons estimer les paramètres qui influencent son ampleur.

Dans une première partie, nous résumerons les différents processus qui déterminent

la largeur spectrale de la résonance plasmon et notamment leur dépendance vis-à-vis de la taille et de la forme du nano-objet étudié. Ensuite, une étude complète de la réponse optique de nano-bâtonnets d'or déposés sur un substrat de silice (diélectrique) et de carbone (absorbant) sera présentée, les effets de la déposition sur substrat absorbant seront ainsi mis en évidence. Par la suite, l'analyse de la réponse optique de nano-objets plus complexes, tels que des bipyramides, permettra d'analyser les effets liés à l'orientation tri-dimensionnelle du nano-objet par rapport au substrat seront exposés. Finalement, nous verrons comment l'encapsulation (diélectrique et métallique) du nano-objet peut influencer sur la largeur de la résonance, via des effets de forme.

3.1 Largeur spectrale de la RPS : état de l'art

3.1.1 Introduction

Dans le cas de nanosphères d'argent ou de nano-objets d'or allongés, type bâtonnets ou bipyramides, la fréquence centrale de la résonance plasmon de surface est éloignée des transitions interbandes du métal. La caractérisation de la résonance est alors simplifiée et elle peut être décrite par une courbe lorentzienne dans le domaine fréquentiel :

$$\sigma_{ext}(\omega) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{\Xi}{(\omega - \Omega_R)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (3.1)$$

décrite par trois paramètres indépendants : Ξ l'aire de la résonance (proportionnelle au volume de l'objet), Ω_R (λ_R) la pulsation (longueur d'onde) à la résonance et Γ la largeur spectrale à mi-hauteur. Dans la partie 1.2, nous avons étudié en détail la position Ω_R de la résonance en fonction de la composition, de la forme du nano-objet et de l'environnement. La largeur spectrale Γ , qui est associé à l'amortissement de l'oscillation plasmon de surface dans le domaine temporel, est un paramètre dépendant de plusieurs facteurs qui seront analysés ici.

La largeur spectrale Γ est décomposable [25] suivant :

$$\Gamma = \Gamma_0 + \gamma_s + \Gamma_r + \Gamma_{chem} + \Gamma_{sub} \quad (3.2)$$

où chaque terme représente un mécanisme d'amortissement spécifique. Le terme $\Gamma_0(\Omega_R)$ (équation (1.32)) décrit l'amortissement de Landau (figure 3.1a), correspondant à l'excita-

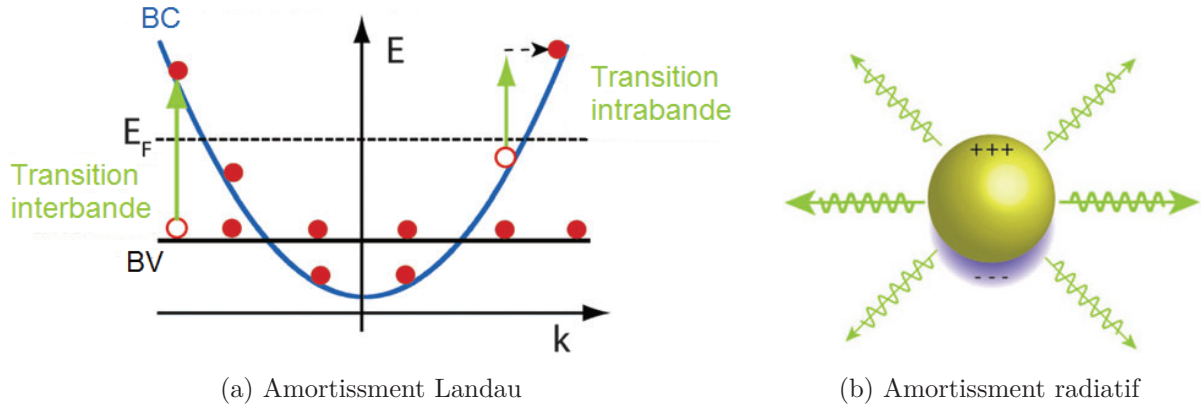


FIGURE 3.1 – Mécanismes d'amortissement de la résonance plasmon de surface. (a) Mécanismes de type Landau, création de paires électrons-trous par transition inter-bande et intrabande d'électrons. (b) Mécanisme de type radiatif par émission de lumière [25].

tion, par absorption à l'énergie $\hbar\Omega_R$, de paires électrons-trous dans le métal par des transitions interbandes ou intrabandes. Dans le cas où la résonance est éloignée des transitions interbandes (pour l'or, $\lambda > 700$ nm), l'amortissement de Landau se limite à un mécanisme intrabande et sa valeur se confond alors avec le taux de collision optique $\gamma_0(\Omega_R)$ du modèle de Drude (cf section 1.1.2.b)). Le terme γ_s résulte du confinement quantique électronique et sera détaillé dans la partie 3.1.2. Le terme radiatif Γ_r est associé à l'émission de lumière identifiée à la diffusion du nano-objet (figure 3.1b). Le terme d'amortissement chimique (*chemical damping* en anglais, Γ_{chem}) décrit enfin des effets résiduels d'élargissement de la résonance liées à une modification du potentiel de surface par la présence de surfactants. Cet effet, très dépendant de l'environnement, peut être varié en modifiant l'environnement proche par une encapsulation de silice [47] ou une fonctionnalisation contrôlée [48]. De plus, la présence d'un environnement absorbant (tel qu'un substrat en carbone sur lequel le nano-objet est déposé) modifie également la largeur de la RPS : cet effet est quantifié par le terme Γ_{sub} , dont l'étude détaillée a fait l'objet de mes recherches, décrites dans ce chapitre.

3.1.2 Confinement électronique : effets de taille

D'un point de vue classique, l'amortissement γ_s dû au confinement électronique peut être interprété comme une réduction du libre parcours moyen des électrons, en raison

de la diffusion des électrons sur la surface de la nanoparticule [49]. D'un point de vue quantique, cela correspond au confinement des électrons dans un puits de potentiel : cet effet est donc sensible aux dimensions de la nanoparticule. Dans le cas de nano-objets sphériques ou allongés, l'amortissement dû au confinement électronique peut se mettre sous la forme :

$$\gamma_s = 2g_s \frac{v_F}{L_{eff}} \quad (3.3)$$

avec L_{eff} une longueur effective dépendant des paramètres géométriques du nano-objet et g_s un facteur de confinement quantique [49–51]. L'analyse de ce terme de confinement quantique, qui a un effet direct sur la largeur de la RPS, a été l'objet de nombreuses études en géométrie sphérique, où $L_{eff} = D$ (diamètre de la sphère), d'abord dans des ensembles de nanosphères [52], ensuite sur des nanosphères uniques [53, 54]. La méthode SMS a récemment permis d'effectuer une étude quantitative de cet effet, dans le cas de nanosphères d'argent entourée de silice, où il a été mesuré expérimentalement une valeur $g_s = 0,7$ [54]. Beaucoup moins d'études ont été réalisées pour des géométries non sphériques. Dans le cas de nanobâtonnets d'or encapsulés par de la silice (figure 3.2), l'analyse de mesures SMS a montré que $L_{eff} = \sqrt{S/\pi} = \sqrt{LD}$ avec L , D et S la longueur, le diamètre et la surface du bâtonnet, avec la même valeur du facteur $g_s = 0,7$ [55]. Le résultat phénoménologique $L_{eff} = \sqrt{S/\pi}$, obtenu pour des nanobâtonnets, n'est à ce jour justifié par aucune théorie, celles-ci prévoyant $L_{eff} \propto L$ pour une approche quantique simple ou $L_{eff} \propto D$ pour une approche classique de type billard [56, 57]. Dans nos recherches sur l'étude de nano-objets allongés type bipyramide, nous supposons ce résultat valide aussi pour cette forme.

3.1.3 Amortissement et substrat absorbant : état de l'art

De manière générale, les études sur les substrats absorbants restent peu nombreuses. Des études sur des nanoparticules d'or ou d'argent déposées sur un film d'or ont montré des effets de décalage spectrale vers le rouge et de dédoublement de la résonance plasmon de surface [58–61], interprétable par un couplage entre le plasmon localisé de la nanoparticule et le plasmon propagatif du film [62, 63].

L'effet de l'élargissement de la RPS par la présence d'un substrat absorbant a tout

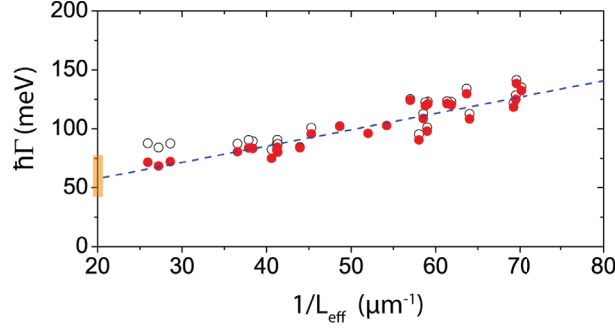


FIGURE 3.2 – Largeurs spectrales Γ de résonance plasmon de nanobâtonnets $Au@SiO_2$ en fonction de la longueur effective $L_{eff} = \sqrt{LD}$. Les points (\circ) sont les données brutes, les points (\bullet) sont les données après soustraction du terme radiatif ($\Gamma - \Gamma_r$). La droite tiretée est un ajustement par une droite affine, on obtient $g_s = 0,7 \pm 0,1$ [55].

d'abord été observé pour des nano-objets d'or lithographiés sur des couches d'adhésion de titane et de chrome [64, 65] ou déposé sur un film de graphène [66]. En outre, il a été montré théoriquement que le paramètre clé dans ces effets était la pénétration du champ électromagnétique, exalté par la RPS, dans le substrat absorbant [65]. Cependant, une étude complète associant à la fois des mesures optiques quantitatives corrélées à la morphologie d'un nano-objet unique, et des simulations pour le nano-objet mesuré, n'avait jamais été réalisée.

3.2 Effets de déposition : substrat transparent et absorbant

Pour comprendre et étudier quantitativement l'effet d'un substrat absorbant sur la réponse optique d'un nano-objet métallique, nous avons réalisé des expériences par SMS sur des nano-objets uniques déposés, associés à une caractérisation morphologique en utilisant l'imagerie électronique 3D et des simulations numériques.

Pour ce type d'étude, nous nous sommes focalisés sur des nano-particules, qui présentent une RPS isolée des autres résonances optiques, et de forme variée : nanobâtonnets, bipyramides, de manière à évaluer l'influence des effets de forme et d'orientation 3D sur ces effets d'environnement.

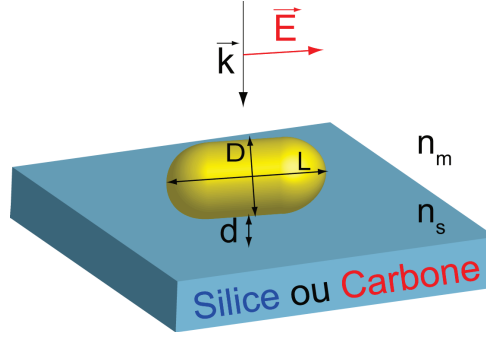


FIGURE 3.3 – Nanobâtonnet d’or isolé de longueur L et de diamètre D dans un environnement transparent (indice de réfraction n_m) positionné à une distance d du substrat en carbone ou en silice éclairée avec une polarisation selon le grand axe du nano-objet.

3.2.1 Réponse optique de nanobâtonnets uniques d’or

Les nanobâtonnets d’or, synthétisée en solution selon la procédure décrite dans l’article [67], sont stabilisés par des surfactants appelés CTAB¹. On obtient des nanobâtonnets de longueur $L = 35 - 45$ nm et de diamètre $D = 10 - 15$ nm, que nous avons déposés sur des grilles avec membrane en silice ou carbone (cf sous-section 2.3.1 et figure 2.13). Après repérage par MET des nanobâtonnets d’intérêt, un nanobâtonnet unique est repéré optiquement par SMS.

3.2.1.a) Étude en polarisation

Une étude en polarisation permet de déterminer l’orientation du nanobâtonnet. La réponse optique d’un nano-objet allongé (nanobâtonnet ou nanobipyramide) dépend en effet fortement de la direction de polarisation de l’onde incidente (cf partie 1.2.4). Pour un nanobjet dont le grand axe est orienté suivant l’angle θ_L (défini dans un référentiel fixe lié au laboratoire), la section efficace d’extinction en fonction de l’angle de polarisation θ du faisceau incident s’exprime suivant :

$$\sigma_{ext}(\theta, \lambda) = \sigma_{//} \cos^2(\theta - \theta_L) + \sigma_{\perp} \sin^2(\theta - \theta_L) \quad (3.4)$$

$$= \left(\frac{\sigma_{//} + \sigma_{\perp}}{2} \right) [1 + \tau_p \cos(2(\theta - \theta_L))] \quad (3.5)$$

1. bromure d’hexadécyltriméthylammonium ou bromure de cétrimonium de formule chimique : $(CH_3)_3N(CH_2)_{15}CH_3Br$

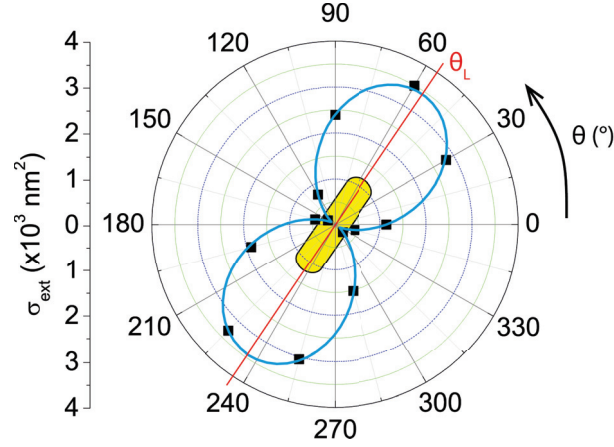


FIGURE 3.4 – Variation de σ_{ext} (■) pour un nanobâtonnet en fonction de l'angle de polarisation pour $\lambda \simeq \lambda_R$ et ajustement par une sinusoïde de période 180° (équation (3.5)) (—). L'orientation du nanobâtonnet (θ_L) par rapport à l'angle de polarisation est également indiquée.

avec $\sigma_{//}$ et σ_{\perp} les sections efficaces d'extinction respectivement pour une polarisation parallèle et orthogonale au grand axe du nanobâtonnet, et τ_p le taux de polarisation de la RPS longitudinale défini par $\tau_p = (\sigma_{//} - \sigma_{\perp}) / (\sigma_{//} + \sigma_{\perp})$ pour caractériser l'anisotropie de la réponse optique à $\lambda \simeq \lambda_R$.

Expérimentalement, θ_L est déterminée en effectuant une rotation de la direction θ de polarisation du faisceau incident à une longueur d'onde proche de la RPS longitudinale. La mesure de $\sigma_{ext}(\theta)$ en fonction de l'angle de polarisation θ (figure 3.4) présente un maximum à l'angle θ_L , qui peut être précisément estimé par ajustement par une sinusoïde de période 180° . Cet angle qui correspond à une polarisation parallèle au nanobâtonnet va permettre de réaliser le spectre d'extinction du nanobâtonnet de la résonance plasmon longitudinale par spectroscopie par modulation spatiale (SMS, cf. partie 2.2.1). Dans l'exemple de la figure 3.4, on obtient $\tau_p = 94\%$ soit un très grand contraste en polarisation ($\sigma_{\perp}/\sigma_{//} \sim 0$), ce qui est théoriquement attendu pour un nano-objet de cette forme.

3.2.1.b) Analyse des spectres d'extinction : position et largeur de la RPS

La figure 3.5 présente une sélection des spectres d'extinction de nanobâtonnets uniques mesurés sur substrat en carbone et silice. Nous comparons la réponse optique de nanobâtonnets qui ont le même rapport d'aspect $\eta = L/D = 3$ (figure 3.5b), la même longueur

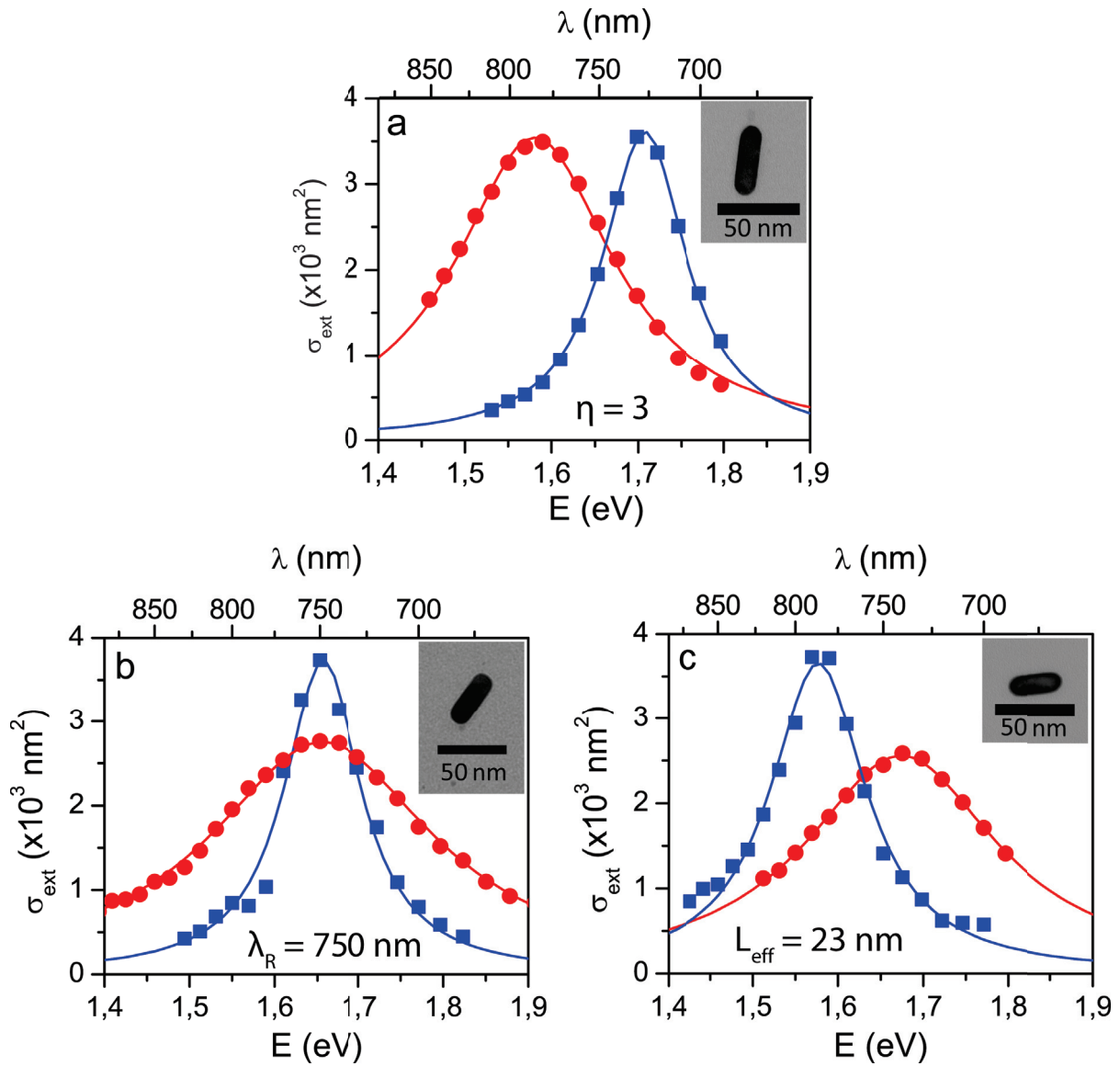


FIGURE 3.5 – a-c) Spectres absolus d’extinction longitudinaux de nanobâtonnets uniques (de longueur L et diamètre D , images MET en encart) sur des substrats de carbone (●) et de silice (■), éclairés avec une polarisation parallèle à l’axe long. La comparaison est effectuée sur des nanobâtonnets de même rapport d’aspect $\eta = L/D = 3$ (a), de même longueur d’onde λ_R de résonance (b) et de même longueur effective $L_{\text{eff}} = \sqrt{LD} = 23 \text{ nm}$ (c). Les lignes continues (—, —) sont les ajustements lorentziens (équation (3.1)) des spectres.

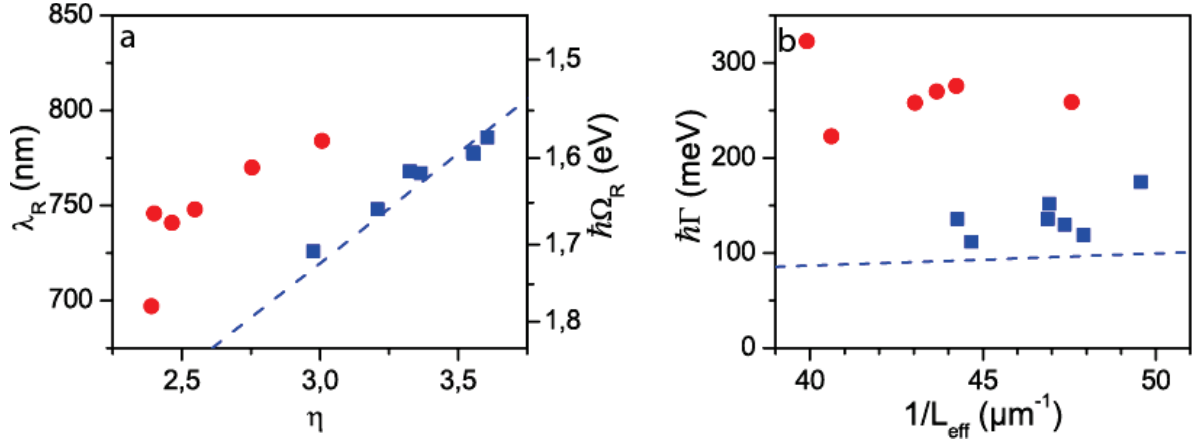


FIGURE 3.6 – a) Positions mesurées de la RPS (λ_R ou Ω_R) de nanobâtonnets uniques sur substrat de carbone (●) et de silice (■) en fonction du rapport d'aspect $\eta = L/D$. La droite (---) décrit les positions calculées pour un nanobâtonnet d'or de diamètre $D = 10$ nm dans un environnement homogène $n_m = 1,4$. b) Largeurs spectrales Γ en fonction de la longueur effective $L_{eff} = \sqrt{LD}$. La droite (---) décrit la dépendance en taille de la largeur spectrale de nanobâtonnets $Au@SiO_2$ (cf figure 3.2 [55]).

d'onde de RPS $\lambda_R = 750$ nm (figure 3.5c) et la même longueur effective $L_{eff} = \sqrt{LD} = 23$ nm (figure 3.5d)), paramètre influençant l'élargissement par confinement électronique (paragraphe 3.1.2).

Tous les spectres mesurés sont ajustés par la fonction lorentzienne (équation (3.1)) pour extraire la position de la résonance plasmon Ω_R (λ_R) et la largeur spectrale de la résonance Γ . La figure 3.6 rassemble les positions et les largeurs mesurées sur nano-objets uniques en fonction respectivement du rapport d'aspect et de l'inverse de la longueur effective L_{eff}^{-1} pour les deux substrats.

3.2.2 Position spectrale de la RPS

En comparant les spectres de deux nanobâtonnets de même rapport d'aspect (figure 3.5a)), on remarque que la position de la résonance est décalée vers le rouge de l'ordre de $\Delta\lambda_R \simeq 60$ nm, pour une déposition sur le substrat de carbone par rapport à la silice. La figure 3.6a) confirme ce décalage vers le rouge pour toutes les mesures.

Ce décalage est attendu et attribué à une partie réelle de la permittivité ϵ_1^s du substrat plus grande dans le cas du carbone ($\epsilon_{s1} = \text{Re}(n_s)^2 - \text{Im}(n_s)^2 = 2,3^2 - 0,5^2 = 5,04$) que

de la silice ($\epsilon_{s1} = n_s^2 \simeq 2,1$). En accord avec la formule (1.30) et avec les simulations numériques (voir ci-dessous), la présence d'un substrat contribue à augmenter l'indice de réfraction du milieu, ϵ_{m1} , et donc induit une diminution de Ω_R (décalage spectrale vers le rouge).

3.2.3 Largeur spectrale de la RPS

En ce qui concerne la largeur de la résonance, on observe nettement, en comparant les spectres et quelque soit le paramètre fixé (η , λ_R ou L_{eff}), un effet d'élargissement notable pour les bipyramides déposées sur substrat en carbone (figure 3.5) par rapport à celles déposées sur silice. La figure 3.6b rassemblant les différentes mesures confirme cet effet. Sur carbone, on mesure en moyenne une largeur de $\hbar\Gamma_C = 270 \pm 40$ meV soit le double de celle sur silice $\hbar\Gamma_{SiO_2} = 135 \pm 20$ meV.

Sur substrat transparent, il faut noter que les largeurs spectrales des RPS de nanobâtonnets entourés par des surfactants (mesures réalisées ici) sont légèrement plus grandes que celles mesurées pour des nanobâtonnets protégés par une coquille en silice $Au@SiO_2$ [55]. La droite tiretée de la figure 3.6b est l'ajustement de la largeur spectrale en fonction de L_{eff}^{-1} dans le cas de nanobâtonnets d'or entourés de silice $Au@SiO_2$ (figure 3.2). Cet élargissement supplémentaire, souvent observé pour des nano-objets synthétisés par voie chimique, et évalué ici à $\hbar\delta\Gamma_{chem} = 40$ meV, est imputé à une augmentation de l'élargissement chimique due à une interface moins bien contrôlée [48].

En supposant que l'élargissement dû aux effets de confinement quantique (qui correspond à un faible effet pour ces tailles [55]) soit approximativement le même sur substrat de carbone ou de silice, la différence de largeur $\hbar\Gamma_{sub} \simeq \hbar(\Gamma_C - \Gamma_{SiO_2}) = 135 \pm 40$ meV est imputée à un effet absorbant du substrat en carbone.

La formule (1.32) justifie l'existence de cet élargissement, associé à une partie imaginaire non nulle de l'environnement, et donc à une contribution dans ϵ_{m2} liée à $\epsilon_{s2} = 2\text{Re}(n_s)\text{Im}(n_s)$ pour un substrat en carbone. Cette approche restant qualitative, des simulations numériques prenant en compte tous les paramètres sont nécessaires et seront présentées dans la prochaine partie.

D'un point de vue physique, cet effet, lié à l'absorption dans le substrat, peut être considéré comme l'analogie du damping de Landau (absorption dans le métal), où l'oscil-

lation cohérente des charges, induits par couplage avec l'onde électromagnétique externe à la résonance plasmon de surface, est amortie par absorption de photons et transition électronique.

3.2.4 Corrélation avec les simulations numériques

3.2.4.a) Indices de réfraction du carbone

Pour analyser quantitativement les spectres d'extinction, la connaissance des indices de réfraction $n_c = n_{c1} + i n_{c2}$ du carbone est primordiale pour effectuer des simulations. Des mesures précédentes sur des films de carbone rapportent $n_{c1} = 2,3 \pm 0,3$ avec une faible dispersion dans le spectre visible [68–70]. Pour la partie imaginaire n_{c2} , des valeurs plus dispersées sont rapportées dans une gamme de 0 à 1, dues aux différentes méthodes de préparations ou de structure (amorphe, diamant, nanocrystalline) des films de carbone étudiés [68–70].

Nous avons directement estimé l'indice de nos membranes par mesures d'atténuation de lumière. Le coefficient de transmission $t = P_t/P_i$ des membranes est mesuré par le rapport des puissances avant (P_i) et après la propagation (P_t) dans la membrane. La figure 3.7a) présente les résultats des mesures sur carbone et sur silice. On obtient pour la membrane en carbone (●) $t \simeq 0,6$ et pour celle en silice (■) $t \simeq 0,95$, avec pour cette dernière une dépendance faible avec la longueur d'onde.

L'analyse de ces résultats est effectuée par un modèle électromagnétique de type cavité Fabry-Pérot absorbante, en considérant l'absorption dans la cavité et les réflexions sur les surfaces (figure 3.7). Le coefficient de transmission obtenu en fonction de l'épaisseur a de la membrane et des indices de réfraction complexes de la membrane, n_s , et du milieu extérieur, n_{ext} , est :

$$t = \left| \frac{1}{4n_{ext}n_s} \left[(n_{ext} + n_s)^2 e^{i(k_{ext}-k_s)a} - (n_s - n_{ext})^2 e^{i(k_{ext}+k_s)a} \right] \right|^2 \quad (3.6)$$

avec $k_i = n_i \frac{\omega}{c}$ pour $i = s$ ou ext .

Dans le cas de la membrane en silice ($a = 40$ nm), les calculs sont en bon accord avec les mesures pour $n_s = 1,45$ et $n_{ext} = 1$ (ligne bleue continue dans la figure 3.7a)). Pour la membrane en carbone ($a = 20$ nm), les mesures sont ajustées en fixant $\text{Re}(n_c) = n_{c1} = 2,3$ et en ajustant $\text{Im}(n_c) = n_{c2}$. Un excellent accord est obtenu pour $n_c = 2,3 + 0,5i$.

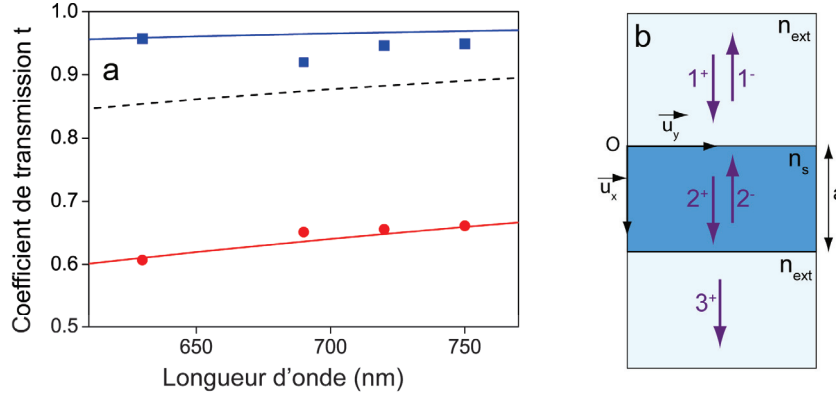


FIGURE 3.7 – a) Coefficients de transmission mesurés d’une membrane en silice (\blacksquare) et en carbone (\bullet), et coefficients calculés pour une épaisseur $a = 40$ nm avec $n_s = 1,45$ (—), $a = 20$ nm avec $n_s = 2,3 + 0,5i$ (—) et $a = 20$ nm avec $n_s = 2,3$ (- - -). b) Schéma du modèle électromagnétique considéré pour le calcul des coefficients de transmission.

3.2.4.b) Simulations numériques

Les simulations numériques de la réponse optique (sous-partie 2.4.2) sont réalisées en prenant en compte la forme exacte du nanobâtonnet et de l’environnement inhomogène. Les nanobâtonnets sont représentés comme des cylindres terminés par deux demi-sphères (figure 3.3) de longueur et de diamètre typiques (ici, $L = 42$ nm et $D = 14$ nm). Les indices de réfraction de l’or sont issus des constantes diélectriques de Johnson et Christy [3] déterminées pour l’or massif. Ces constantes ne prennent donc pas en compte les effets de surface dans l’élargissement spectral ($\Gamma_{chem} = \gamma_s = 0$ dans l’équation (3.2)). Une membrane de 20 nm d’épaisseur est considérée, d’indice de réfraction variable : $n_s = 2,3 + 0,5i$ (pour une membrane en carbone), $n_s = 2,3$, et $n_s = 1,45$ (pour une membrane en silice), le tout dans un environnement d’indice de réfraction $n_m = 1,3$ cohérent avec les expériences, pour prendre en compte la présence de surfactants ou d’eau [41, 47].

Les simulations donnent des spectres d’extinction σ_{ext} quasi-lorentziens (fig. 3.8a)) qui sont ajustés par des courbes lorentziennes (équation (3.1)). Une comparaison qualitative des spectres calculés pour les indices de réfraction de substrats de silice ($n_s = 1,45$, \blacktriangle), de carbone ($n_s = 2,3 + 0,5i$, \bullet) et avec $n_s = 2,3$ (\blacksquare) confirme l’influence respective de la partie réelle et imaginaire de n_s (ϵ_s) sur la position et la largeur de la résonance, confirmant l’analyse simple des calculs précédents (équations (1.30), (1.32)).

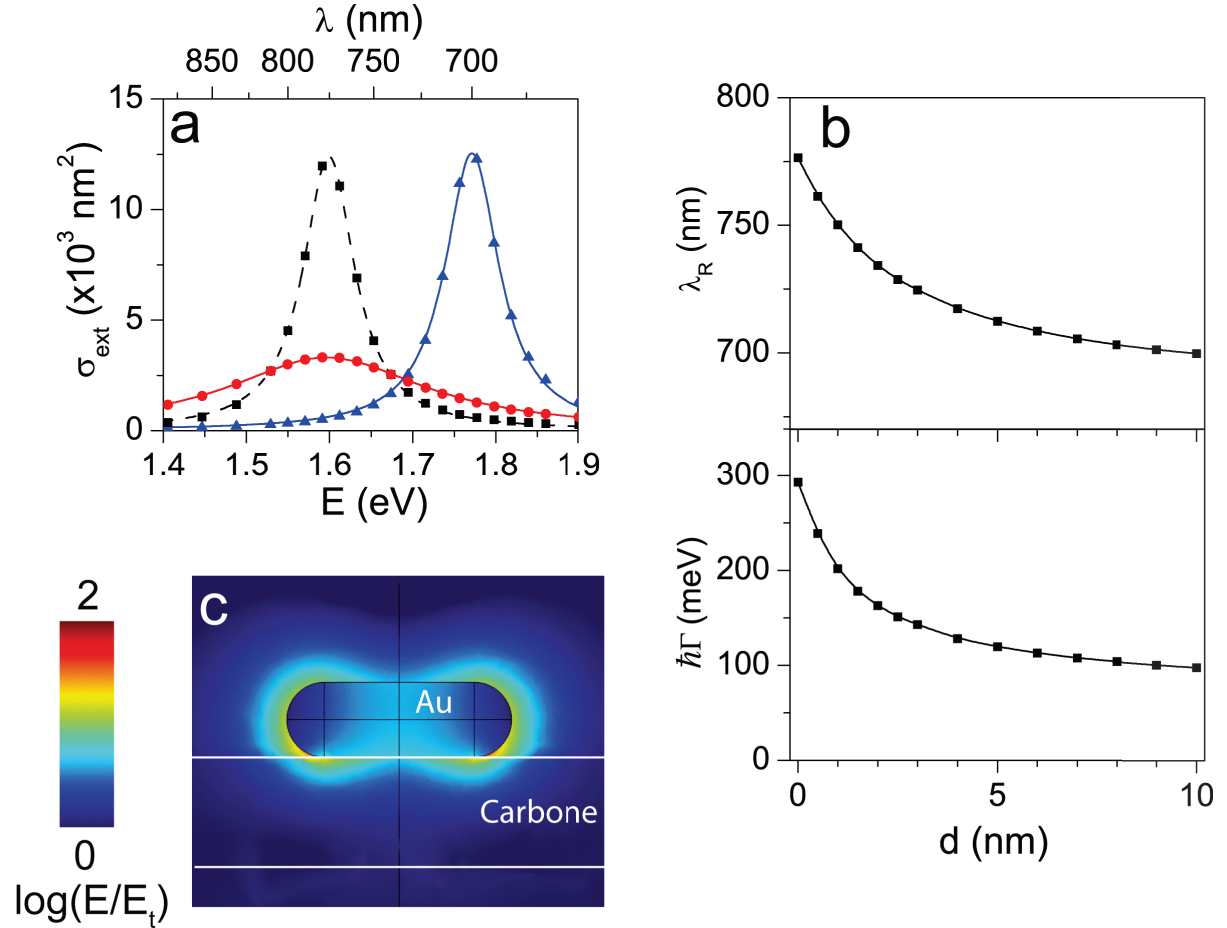


FIGURE 3.8 – a) Spectres d’extinction simulés pour un nanobâtonnet de longueur $L = 42 \text{ nm}$ et de diamètre $D = 14 \text{ nm}$ dans un milieu d’indice de réfraction $n_m = 1,3$ en contact avec la membrane ($d = 0$) d’épaisseur 20 nm et d’indice de réfraction $n_s = 1,45$ (\blacktriangle), $n_s = 2,3$ (\blacksquare) et $n_s = 2,3 + 0,5i$ (\bullet). Les courbes sont des ajustements lorentziens (équation (3.1)). b) Dépendance de la position λ_R et de la largeur Γ de la RPS avec la distance d entre le nano-objet et le substrat en carbone. c) Distribution simulée du champ électrique à la RPS pour le substrat en carbone.

Comme attendu, la distance d (figure 3.3) entre le nanobâtonnet et le substrat est un paramètre crucial dans l'effet de l'environnement sur la réponse optique (λ_R et Γ , figure 3.8b). Dans le cas d'un substrat en carbone, la réponse d'un nanobâtonnet en contact avec le substrat ($d = 0$) présente une résonance décalée vers le rouge de $\Delta\lambda_R = 75$ nm et dont la largeur spectrale augmente de $\hbar\Delta\Gamma = 200$ meV, par rapport à un bâtonnet dans un milieu homogène aqueux ($n_m = 1,3$).

La distribution spatiale des champs électromagnétiques (figure 3.8c) à la RPS permet d'interpréter ces effets. La RPS longitudinale d'un nano-objet allongé est surtout sensible aux propriétés locales du milieu environnant au voisinage des pointes, où des champs électromagnétiques intenses sont générés. Ces zones chevauchent la membrane en carbone, dans le cas de distance nanobâtonnet-substrat d petite (figure 3.8c), induisant un large déplacement vers le rouge de la résonance plasmon (car pour le carbone, $\text{Re}(n_s) = 2,3$ est supérieur à $n_s = 1,45$ (silice) et $n_m = 1,3$ pour l'environnement) et un élargissement dû à l'exaltation de l'absorption dans la membrane (figure 3.8b).

En comparant les largeurs spectrales simulées en fonction de d (figure 3.8b)) et l'élargissement expérimental dû au substrat ($\hbar\Gamma_{sub} \simeq 135$ meV), on peut estimer la distance expérimentale entre le nanobâtonnet et le substrat à $d = 1,5 \pm 1$ nm. Cette distance est en très bon accord avec l'épaisseur attendue de 2 nm de la couche de surfactants (CTAB) qui entourent le nano-objet [71, 72], confirmant les analyses quantitatives expérimentales et théoriques décrites ici.

3.3 Effets d'orientation 3D

De nombreux nano-objets de forme plus complexe, tels que des bipyramides, framboises, cages, dimères, etc ont récemment été synthétisés par voie chimique et présentent un potentiel intérêt, de part leur propriétés spécifiques, à la fois pour des études fondamentales et des applications [13, 73–75]. Parmi ceux-ci, les bipyramides d'or sont caractérisées par des pointes où le champ électromagnétique peut prendre des valeurs extrêmement élevées à la RPS [76]. En les déposant sur un substrat, on peut alors se demander si les modifications de leur réponse optique vont être plus importantes que pour les nanobâtonnets et également dépendre de leur orientation 3D par rapport au plan du substrat

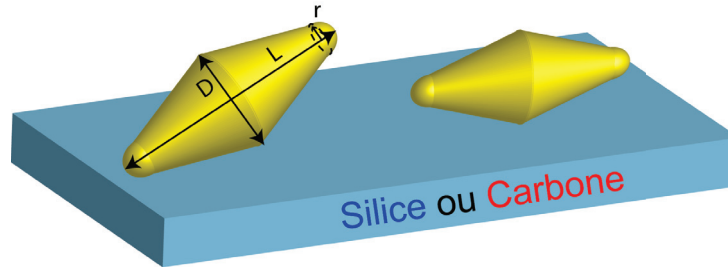


FIGURE 3.9 – Schéma de deux nanobipyramides (modélisées comme un bi-cône tronqué) déposées sur un substrat en silice ou en carbone de longueur L , de diamètre D avec des pointes de rayon de courbure r , déposée sur un substrat, l'une sur une des faces et l'autre déposée horizontalement.

(par exemple, déposition horizontale ou sur une de ses faces, voir figure 3.9). Cet effet d'orientation 3D, jamais analysé quantitativement auparavant, a pu être étudié dans le cadre des recherches de cette thèse grâce à une collaboration avec une équipe de chimistes de Bordeaux (M. Tréguer, ICMCB), pour la synthèse des nanoparticules, et de physiciens de Strasbourg (O. Ersen, IPCMS), pour les caractérisation TEM 3D.

3.3.1 Spectres de nano-bipyramides uniques d'or

Les bipyramides d'or sont synthétisées selon la méthode présentée dans l'article [77]. Des bipyramides de longueurs $L = 60 - 80$ nm, de diamètre $D = 20 - 30$ nm et avec des pointes de rayon de courbure $r = 3 - 5$ nm sont obtenues et déposées sur les membranes en silice et en carbone (figure 3.9). Les figures 3.10a-b) rassemblent les spectres d'extinction longitudinaux réalisés après une étude en polarisation de nanobipyramides uniques mesurées par SMS, pour des rapports d'aspect identiques $\eta = 2,7$ et de longueur effective $L_{eff} = 36$ nm. Les positions et les largeurs spectrales obtenues à partir d'ajustement lorentzien (équation (3.1)) sont tracées respectivement en fonction du rapport d'aspect $\eta = L/D$ et de la longueur effective $L_{eff} = \sqrt{S/\pi}$, avec S la surface de la bipyramide.

À rapport d'aspect fixé (figure 3.10a)), on observe à nouveau un décalage spectrale de la RPS vers le rouge de $\Delta\lambda_R = 25$ nm, pour la bipyramide déposée sur carbone par rapport à celle sur silice. En s'intéressant à la statistique des positions λ_R (figure 3.11a)), on remarque en moyenne un décalage vers le rouge plus important, $\Delta\lambda_R \sim 50$ nm, à comparer à $\Delta\lambda_R \sim 60$ nm mesurés pour des nanobâtonnets. Contrairement aux mesures

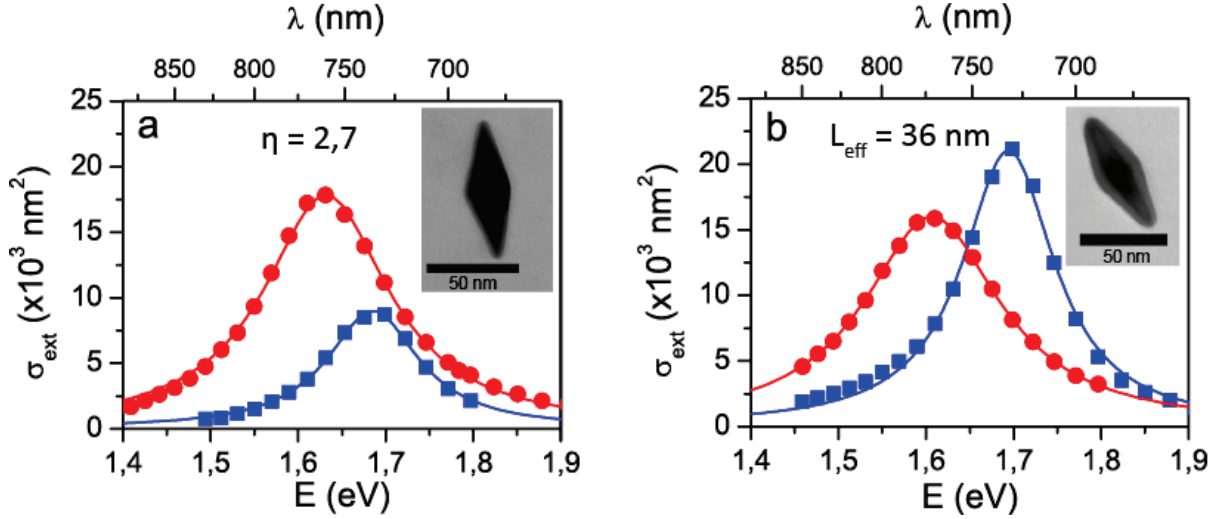


FIGURE 3.10 – a-b) Spectres d’extinction longitudinaux de bipyramides uniques d’or sur un substrat en silice (■) et en carbone (●) pour le même rapport d’aspect $\eta = 2,7$ (a) et la même longueur effective $L_{eff} = 36$ nm (b). Les lignes continues représentent les ajustements lorentziens suivant l’équation (3.1).

effectuées pour des nanobâtonnets, la dispersion des positions λ_R est plus importante, ce qui peut s’expliquer par le fait que les bipyramides mesurées proviennent de différentes synthèses, leur environnement (recouvrement de surfactants type CTAB) pouvant alors varier et influençant ainsi l’indice local.

En ce qui concerne les largeurs spectrales, les spectres des figures 3.10 montrent un élargissement sur substrat en carbone moins important que pour les nanobâtonnets. Les bipyramides déposées sur silice ont une largeur spectrale moyenne de $\hbar\Gamma_{SiO_2} = 135 \pm 20$ nm, identique aux nanobâtonnets déposés sur silice, en dépit de taille de bipyramides plus élevée. Ce résultat est dû à une compensation des effets d’amortissement radiatif Γ_r (qui augmentent avec la taille) et d’amortissement de confinement électronique γ_s (qui diminuent avec la taille).

Concernant les bipyramides déposées sur carbone, la largeur moyenne de la résonance est de $\hbar\Gamma_C = 180 \pm 20$ meV, l’effet du substrat est donc de $\hbar\Gamma_{sub} \simeq \hbar(\Gamma_C - \Gamma_{SiO_2}) = 45 \pm 40$ meV, soit une modification trois fois plus faible que pour les nanobâtonnets ($\hbar\Gamma_{sub} = 135$ meV). Des études quantitatives de la réponse optique de bipyramides déposées sur substrat de carbone, en prenant en compte la géométrie tridimensionnelle des objets et leur orientation, s’avèrent donc primordiales pour comprendre ces différences.

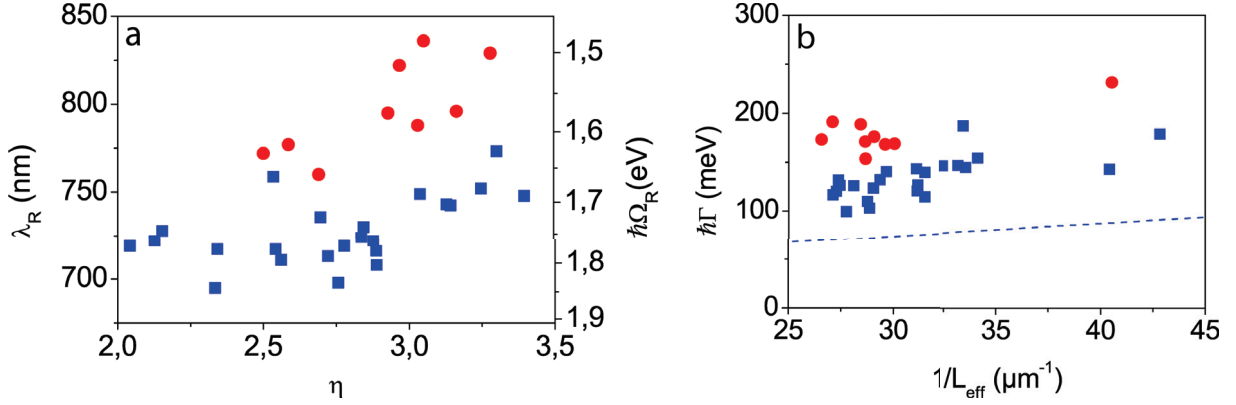


FIGURE 3.11 – Positions (a) et largeurs (b) spectrales Γ de la RPS plasmon de bipyramides individuelles déposées sur silice (■) et sur carbone (●) en fonction respectivement du rapport d'aspect $\eta = L/D$ et de la longueur effective $L_{eff} = \sqrt{S/\pi}$. La droite (---) représente la dépendance en taille de la largeur spectrale des nanobâtonnets $Au@SiO_2$ (cf figure 3.2 [55]).

3.3.2 Corrélation avec les simulations numériques

Les simulations par éléments finis sont effectuées sur une bipyramide représentée par un bicône tronqué par deux demi-sphères (longueur $L = 78$ nm, diamètre $D = 29$ nm et rayon de pointe $r = 4$ nm). Comme précédemment, les simulations sont réalisées en variant la distance entre le nano-objet et le substrat d'indice variable ($n_s = 1,45$ pour la silice, $n_s = 2,3 + 0,5i$ pour le carbone et $n_s = 2,3$). Cependant, la situation est plus complexe, un paramètre supplémentaire doit être ajouté : l'angle de déposition α (figure 3.12) caractérisant l'orientation de l'objet par rapport au substrat.

La figure 3.13a) rassemble les spectres avec les paramètres définis précédemment dans le cas d'une orientation de la bipyramide horizontale ($\alpha = 0$) et inclinée au maximum ($\alpha = \alpha_{max} = \arctan((D - 2r)/(L - 2r))$). L'effet du substrat est nettement plus intense dans le cas d'une bipyramide inclinée au maximum ($\alpha = \alpha_{max}$) que pour une orientée horizontalement ($\alpha = 0$), avec un décalage vers le rouge et un élargissement pour une déposition sur substrat carbone. Dans une configuration inclinée au maximum, où la surface latérale de la bipyramide est en contact avec le substrat, on retrouve des effets proches voir supérieurs à ceux mesurés pour des nanobâtonnets ($\Delta\lambda_R \simeq 70$ nm et $\hbar\Delta\Gamma \simeq 200$ meV, voir figure 3.13b). À cause du fort rayon de courbure des extrémités de la

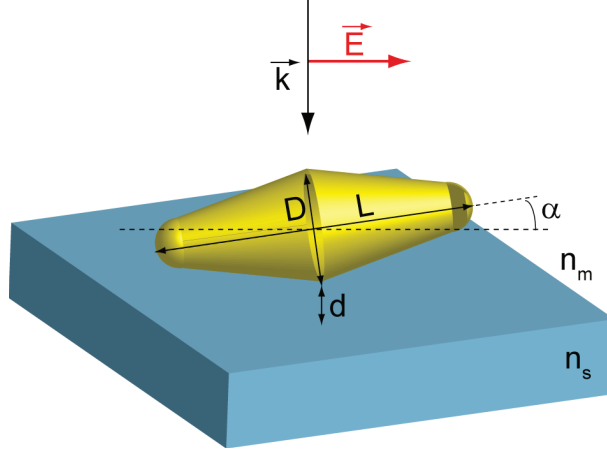


FIGURE 3.12 – Géométrie (même paramètres que la figure 3.3) utilisée pour simuler la réponse optique d'une bipyramide avec α l'angle d'orientation par rapport à la position horizontale.

bipyramide, le champ électromagnétique y est plus intense mais également plus localisé. Du coup, l'interaction avec la membrane de carbone ne sera significative que quand le champ intense y pénétrera, soit pour une inclinaison importante ($\alpha \simeq \alpha_{max}$) et une distance d faible (figure 3.14b). Pour les autres valeurs de d et α , et en particulier pour une position horizontale (figure 3.14a)), cette situation ne se produit pas, l'élargissement et le décalage vers le rouge attendus étant alors modérés.

En comparant les résultats expérimentaux avec les prédictions montrés figure 3.13b, le faible élargissement mesuré dans la réponse optique de bipyramides déposées sur carbone serait donc compatible avec une configuration où le nano-objet est éloignée de $d \simeq 2$ nm (épaisseur de CTAB), comme pour les nanobâtonnets, avec une position horizontale ($\alpha = 0$). Cet effet pourrait être également obtenu avec une inclinaison maximale, mais pour une distance bien plus élevée, $d > 7$ nm (figure 3.13b), ce qui semble peu probable vu l'épaisseur attendu de surfactants autour du nano-objet.

Au sujet des positions de la RPS dans cette configuration, les expériences montrent un décalage moyen vers le rouge ($\Delta\lambda_R \sim 50$ nm) plus important que celui estimé par ces simulations ($\Delta\lambda_R \sim 25$ nm). Eu égard à la forte dispersion des positions mesurées, cet effet pourrait cependant être lié à des modifications expérimentales importantes de l'indice de réfraction local, n_m , non prises en compte dans la modélisation (où $n_m = 1,3$, fixe), et, qui influencerait sur la position de la RPS, sans avoir un effet sur sa largeur.

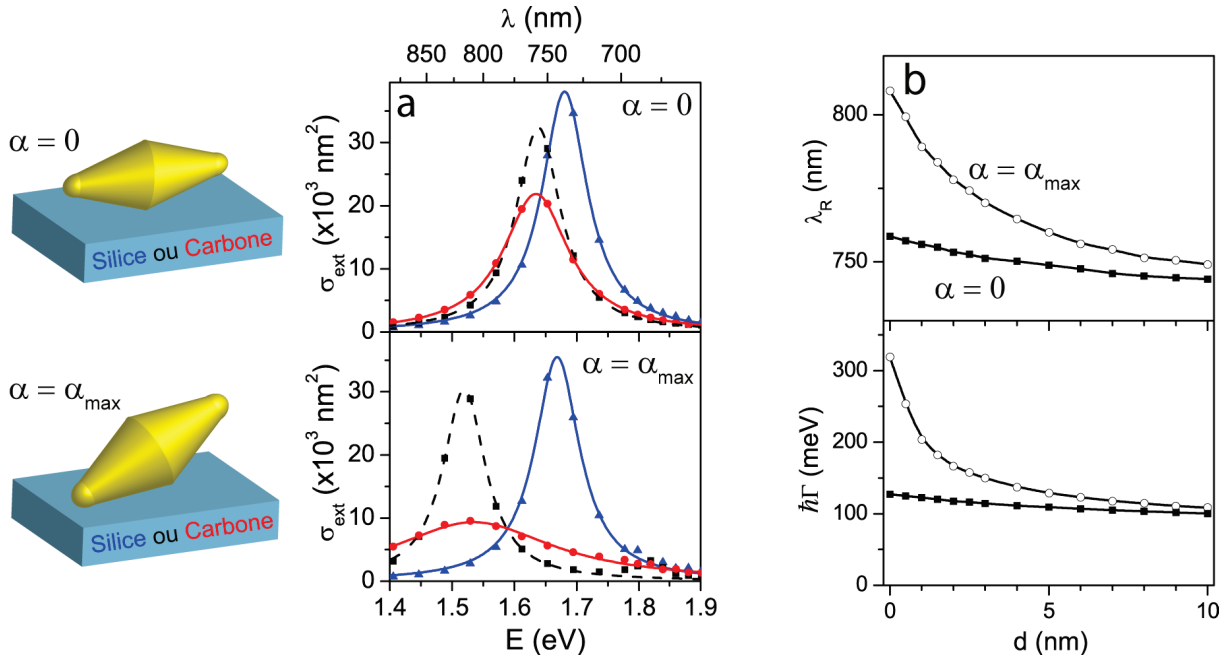


FIGURE 3.13 – a) Spectres d’extinction simulés d’une bipyramide d’or pour $L = 78 \text{ nm}$, $D = 29 \text{ nm}$ et $r = 4 \text{ nm}$ en contact direct ($d = 0$) avec le substrat d’épaisseur 20 nm , d’indice de réfraction $n_s = 1,45$ (\blacktriangle), $n_s = 2,3$ (\blacksquare) et $n_s = 2,3 + 0,5i$ (\bullet), pour deux orientations : horizontale ($\alpha = 0$, en haut) et incliné au maximum ($\alpha = \alpha_{\text{max}}$, en bas). Les lignes sont les ajustements lorentziens (équation (3.1)). c) Dépendance de la position de la résonance λ_R et de la largeur Γ avec la distance d sur la membrane en carbone, pour une orientation horizontale (\blacksquare) et incliné au maximum (\circ).

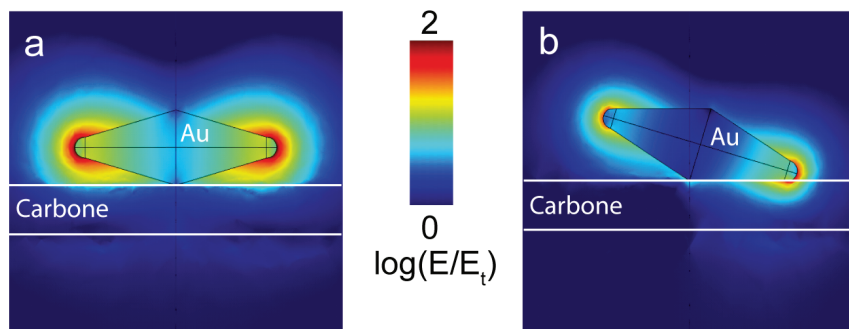


FIGURE 3.14 – a) Distribution du champ électrique à la RPS pour une membrane en carbone avec $d = 0$ et $\alpha = 0$. b) Idem avec $\alpha = \alpha_{\text{max}}$.

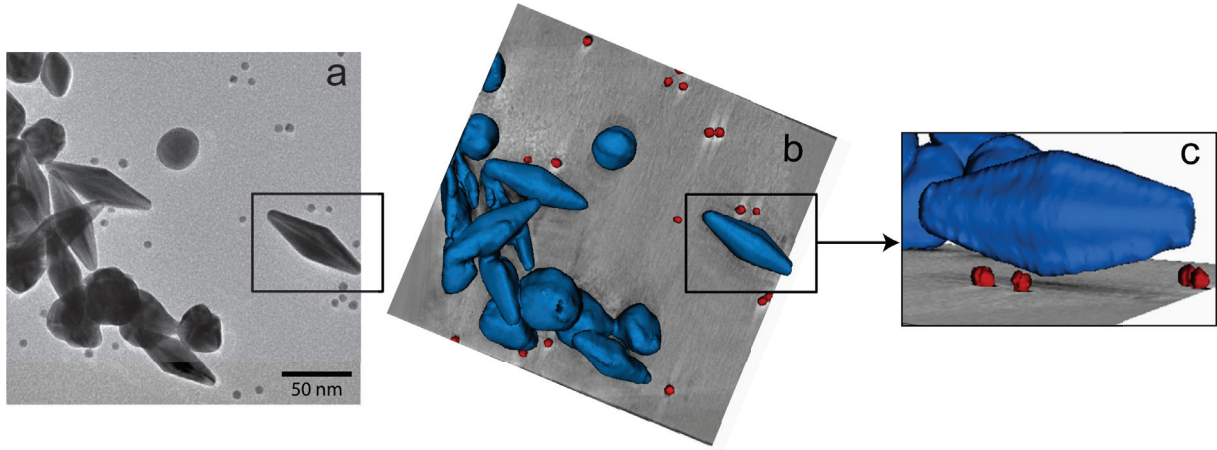


FIGURE 3.15 – a-c) Analyse de la tomographie électronique de l'orientation d'une bipyramide déposée sur un substrat de carbone en utilisant des petites nanosphères d'or comme marqueur. a) Image MET de la zone analysée. b) Représentation 3D de la même zone (les marqueurs sont représentées en rouge, les nano-objets d'intérêt en bleu). c) Vue latérale de la reconstruction 3D d'une bipyramide et de ces marqueurs voisins, démontrant une orientation horizontale ($\alpha \simeq 0$) et une distance du substrat de $d \simeq 2$ nm.

3.3.3 Corrélation avec la microscopie électronique 3D

Pour confirmer l'interprétation suggérée par les simulations, l'orientation 3D des nano-objets déposés, par rapport à la membrane en carbone, a été réalisé par tomographie électronique (cf partie 2.3.3). Les paramètres d et α ont ainsi été obtenus pour plusieurs bipyramides. Le substrat, transparent aux électrons et donc difficilement détectable en microscopie électronique, a été repéré par déposition de nanosphères d'or de petite taille (5 nm), utilisés comme marqueurs car donnant un signal à contraste élevé en microscopie électronique (figure 3.15a-c). Pour toutes les bipyramides examinées, la reconstruction 3D indique une orientation horizontale ($\alpha \simeq 0$) par rapport au substrat, avec une séparation entre la membrane en carbone et le nano-objet de l'ordre de $d = 2,0 \pm 0,5$ nm (figure 3.15c), soit l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de surfactant entourant la bipyramide.

Il est à noter que des mesures de microscopie à force atomique [78] ont observé, dans le cas du substrat en silice, une configuration inclinée ($\alpha = \alpha_{max}$) de la bipyramide. Cette configuration horizontale pourrait résulter d'une synthèse ou d'une couche de surfactant

différente, ou également d'interactions nano-objet - substrat différentes. La configuration précise en 3D de la bipyramide sur silice serait intéressante à observer par tomographie électronique. Malheureusement, la tomographie électronique n'est pas applicable pour des raisons présentées dans la partie 2.3.3 (effet de charges). En tout cas, ces effets d'orientation sur silice (substrat transparent) jouerait un rôle mineur dans les effets d'élargissement discutés ici.

La figure 3.16 présente un comparaison directe entre un spectre d'extinction expérimental et des spectres simulés par FEM d'une bipyramide déposée sur une membrane en carbone. Les simulations prennent en compte la taille de la bipyramide mesurée par TEM et toutes les contributions à l'élargissement spectrale (equation (3.2)), i.e. les amortissements radiatif, chimique, de confinement (fixés tels que $\hbar(\Gamma_0 + \Gamma_{chem} + \gamma_s) \simeq 100$ meV en accord avec des mesures précédentes dans l'équipe [41, 47, 55]). L'indice de réfraction de l'environnement n_m est ajusté pour reproduire la position de la résonance ($n_m \simeq 1,3$). La comparaison montre que le spectre calculé pour l'orientation horizontale avec $d = 2$ nm (ligne —) est en accord quantitatif avec le spectre expérimental, affichant le même profil quasi-lorentzien (forme, aire et largeur). Cet accord est maintenu pour une distance d plus faible (la ligne (- - -) correspond à $d = 0$ nm chevauchant presque le précédent spectre). Cela résulte d'une faible sensibilité à d des propriétés de la RPS d'une bipyramide horizontale due à une localisation importante du champ électromagnétique autour de ses pointes (figure 3.14a-b) et donc d'une faible absorption dans le substrat. Inversement, les spectres attendus pour une bipyramide inclinée au maximum sont nettement plus larges et de faible amplitude que le spectre expérimental, pour les deux distances $d = 2$ nm (ligne (—)) et $d = 0$ nm (ligne (- - -)), confirmant ainsi la compréhension de l'origine de la réponse optique de ces nano-objets de forme complexe.

3.4 Effets d'encapsulation diélectrique et métallique

Pour compléter les effets d'environnement local sur la réponse optique de bipyramides uniques, nous avons analysés les effets de l'encapsulation (diélectrique ou métallique) de bipyramides déposées sur substrat absorbant sur leur spectre d'extinction, notamment sur la largeur spectrale de la résonance plasmon de surface.

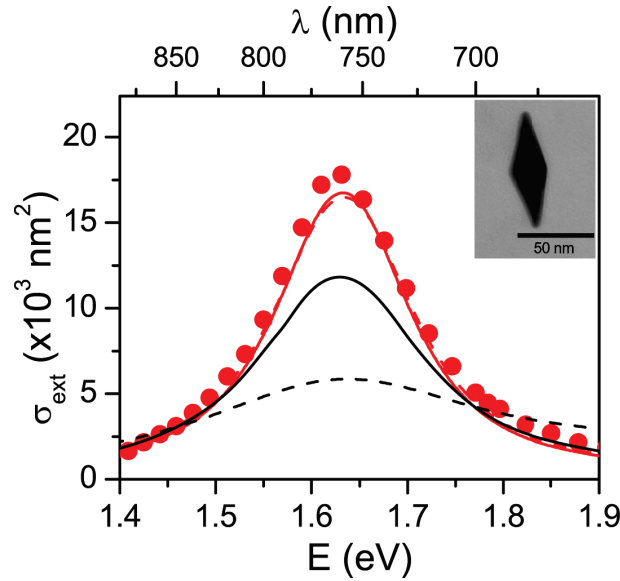


FIGURE 3.16 – Spectre d’extinction réalisé par SMS (•) d’une bipyramide d’or ($L = 78$ nm, $D = 29$ nm, image MET en encart) et spectres simulés correspondant dans une configuration horizontale ($\alpha = 0$ et $d = 2$ nm, courbe —). Également représentés, les spectres calculés avec $\alpha = 0$ et $d = 0$ nm (courbe - - -), $\alpha = \alpha_{max}$ et $d = 2$ nm (ligne —) et $\alpha = \alpha_{max}$ et $d = 0$ nm (ligne - - -).

3.4.1 Nano-bipyramides d’or encapsulées par de la silice

Les bipyramides d’or entourées de silice, $Au@SiO_2$, sont obtenues à partir de bipyramide d’or par la croissance uniforme de la couronne en silice par la méthode de Stöber, après l’échange du CTAB par du polyéthylène glycol (PEG) [79]. Une coquille de silice d’épaisseur 15 – 25 nm est obtenue. Elles sont ensuite déposées sur une membrane en silice et en carbone (figure 3.17).

Les spectres d’extinction longitudinaux de bipyramides uniques réalisés par SMS sur

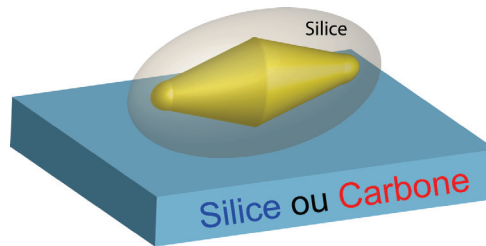


FIGURE 3.17 – Schéma d’une bipyramide d’or entourée de silice, $Au@SiO_2$, déposée sur un substrat de silice ou de carbone.

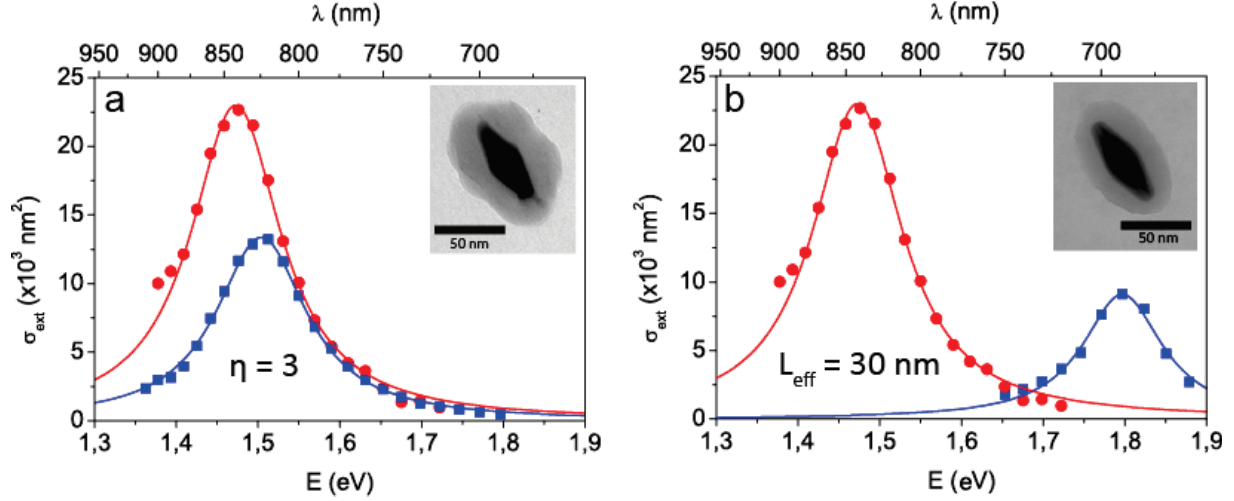


FIGURE 3.18 – a-b) Spectres d’extinction longitudinaux réalisés par SMS de bipyramides individuelles $Au@SiO_2$ déposées sur un substrat de silice (■) et de carbone (●), de même rapport d’aspect $\eta = 3$ (a) et de même longueur effective $L_{eff} = 30$ nm (b). Les lignes continues représentent les ajustements lorentzien (equation (3.1)).

substrat en silice et en carbone sont comparés pour des rapports d’aspect identique $\eta = 3$ (figure 3.18a) et des longueurs effectives $L_{eff} = 30$ nm (figure 3.18b). Les positions λ_R et les largeurs Γ spectrales sont extraites par un ajustement lorentzien (équation 3.1) et sont respectivement rassemblées dans les figures 3.19a et 3.19b en fonction du rapport d’aspect $\eta = L/D$ et de la longueur effective $L_{eff} = \sqrt{S/\pi}$, avec S la surface de la bipyramide d’or.

À rapport d’aspect fixé (figure 3.18a), une large distribution des positions λ_R est obtenue (figure 3.19a). Ceci est dû au fait que les bipyramides proviennent de différentes synthèses, et ont également des épaisseurs de couronne variable, ce qui modifie l’indice de l’environnement local, n_m , d’une nanoparticule à l’autre, rendant difficile toute prédiction sur la position de la RPS.

Concernant les largeurs spectrales Γ de la RPS, les figures 3.18a-b ne montrent pas de différence marquée entre les réponses optiques sur carbone et sur silice. En moyenne, on obtient une largeur spectrale de $\hbar\Gamma_C = 160 \pm 20$ meV pour une déposition sur carbone et $\hbar\Gamma_{SiO_2} = 130 \pm 20$ meV sur silice, soit un effet de substrat très faible, compte tenu des barres d’erreur. Ceci est consistant avec la plus grande distance entre les pointes de la bipyramide et le substrat, due à l’épaisseur de la couronne de silice, en accord avec la

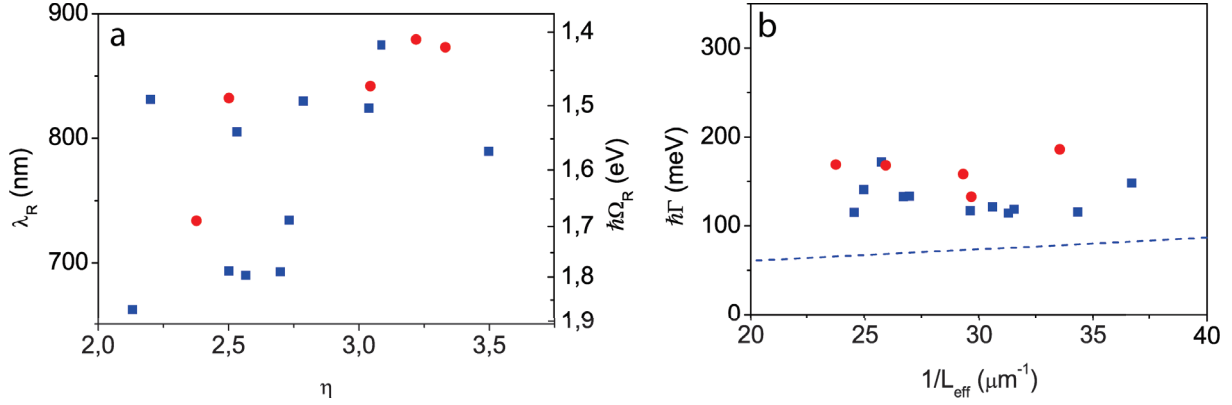


FIGURE 3.19 – a) Positions (λ_R ou Ω_R) mesurées de la RPS de nanobipyramides uniques $Au@SiO_2$ sur substrat de carbone (●) et de silice (■) en fonction de leur rapport d'aspect $\eta = L/D$. b) Largeurs spectrales Γ en fonction de la longueur effective $L_{eff} = \sqrt{S/\pi}$. La droite (---) décrit la dépendance en taille de la largeur spectrale de nanobâtonnets $Au@SiO_2$ (cf figure 3.2 [55]).

figure 3.13b. L'exaltation de absorption dans le carbone, induite par la RPS, est donc très faible et l'interaction avec ce substrat négligeable. On remarque également que l'encapsulation par la silice ne permet pas, dans ce cas, de diminuer l'amortissement chimique contrairement au nanobâtonnet $Au@SiO_2$, cette différence pouvant être expliquée par des synthèses différentes et notamment une fonctionalisation différente de surfactants autour de la bipyramide au niveau de l'interface or-silice [48].

3.4.2 Nano-bipyramides d'or encapsulées par de l'argent

La synthèse est réalisée à partir de bipyramides d'or par croissance d'argent sur les facettes de la bipyramide [72, 80]. Cette croissance est préférentiellement réalisée sur les facettes à cause d'une forte interaction entre les précurseurs d'argent et les contre-ions (ion bromure Br^-) du surfactant (CTAB) dont la distribution est principalement localisées sur les facettes. Cette croissance sélective induit une modification de la forme de la nanoparticule, d'une bipyramide à un nanobâtonnet, en variant la quantité d'argent. La figure 3.20a) présente deux spectres d'extinction de deux bipyramides $Au@Ag$ déposées sur carbone de taille proche ($L \simeq 135$ nm, $D = 35$ nm) mais avec une coquille d'argent différente : l'une avec une fraction volumique d'argent de 30% et l'autre de 60%. La

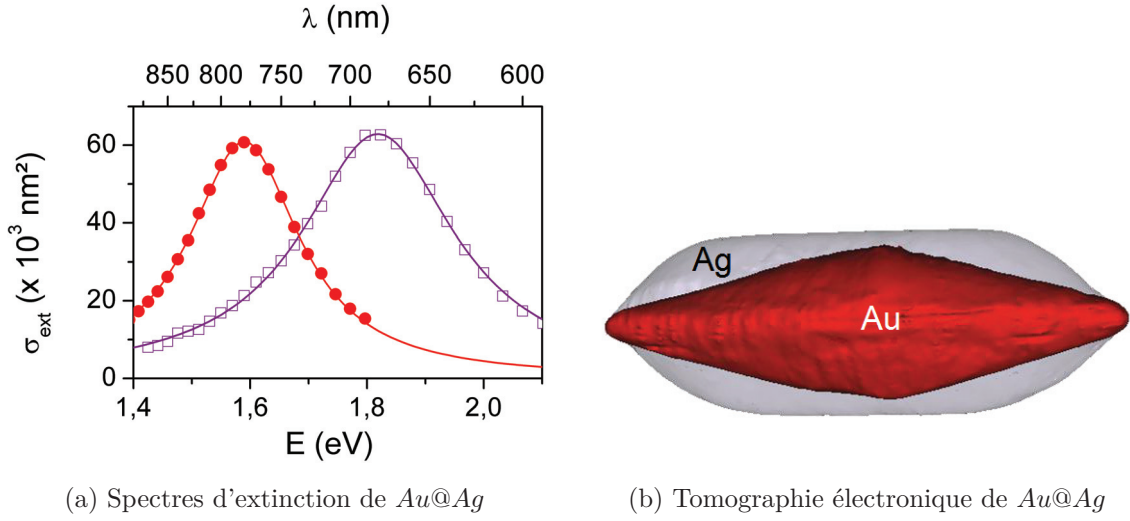


FIGURE 3.20 – (a) Spectres d’extinction de nanobipyramides individuelles $Au@Ag$ déposées sur substrat de carbone avec une coquille d’argent fine (fraction volumique $\simeq 30\%$, \bullet) et épaisse (fraction volumique $\simeq 60\%$, \square). La longueur $L \simeq 135\text{ nm}$ et le diamètre $D = 35\text{ nm}$ (mesurées par MET) des deux bipyramides ne diffèrent que de 5%. Les lignes continues sont les ajustements lorentziens (équation 3.1). (b) Reconstruction 3D de la bipyramide $Au@Ag$ avec une coquille épaisse d’argent (spectre violet dans (a)) par tomographie électronique.

tomographie électronique d’une bipyramide avec une coquille épaisse est exposée dans la figure 3.20b) en utilisant le mode HAADF-STEM (voir partie 2.3.2.b)) du MET, pour distinguer l’or et l’argent (figure 2.18).

L’augmentation en volume d’argent de la coquille entraîne un décalage vers le bleu de la position λ_R de la résonance, dû à une modification de la fonction diélectrique du nano-objet métallique en accord avec de précédentes expériences [81, 82]. De plus, l’augmentation en volume d’argent de la coquille induit, sur substrat en carbone, une augmentation des largeurs de résonance (figure 3.21a). Un élargissement interbande intrinsèque est par ailleurs attendu pour les bipyramides avec une large coquille d’argent dont la position spectrale se rapproche des transitions interbandes de l’or. Cet élargissement dépendant de la longueur d’onde conduit à une augmentation de l’amortissement de Landau $\hbar\Delta\Gamma_0 \simeq 60\text{ meV}$ (équation (1.32)) et a été soustrait dans nos analyses [55, 83, 84]. La figure 3.21a rassemble donc les largeurs mesurées sur silice et sur carbone, $\Gamma - \Gamma_0$. En moyenne, pour les bipyramides avec la coquille la plus épaisse, on obtient une largeur de $\hbar\Gamma = 320 \pm 40\text{ meV}$,

soit le double d'une bipyramide d'or pur (180 meV), une valeur dépassant aussi celle des nanobâtonnets d'or (270 meV).

Deux effets pourraient expliquer ces fortes largeurs mesurées sur substrat carbone : un effet de composition (dû à l'addition d'un autre métal) ou un effet de forme (dû à l'évolution d'une forme bipyramidale vers une forme en nanobâtonnet des nano-objets $Au@Ag$). Pour discerner ces deux effets, nous avons effectué des expériences sur les mêmes nano-objets déposés sur membrane de silice. Les résultats montrent que, dans ce cas, la largeur spectrale ne subit pas de modification significative due à la couche d'argent. Par conséquent, le principal mécanisme à l'origine de cet élargissement est bien une interaction accentuée avec le substrat absorbant, liée à l'évolution de la forme 3D du nano-objet.

3.4.3 Corrélation avec les simulations numériques

Pour confirmer cette interprétation et estimer l'impact de l'effet de forme sur la position λ_R et la largeur Γ de la RPS, nous avons effectué des simulations numériques sur des bipyramides horizontales d'or, de taille $L = 80$ nm, $D = 20$ nm et $r = 4$ nm, telle que $\eta = L/D$ soit suffisamment grand pour éviter l'amortissement interbande. Elles sont encapsulées dans une coquille d'argent ou d'or, de volume variable. Les constantes diélectriques de l'argent sont celles de Palik [85] pour le massif. Dans le cas d'une coquille en or, on obtient un objet monométallique, permettant ainsi une étude spécifiques des effets de forme. La forme type nanobâtonnet est obtenue pour une fraction volumique de la coquille de $\simeq 47\%$.

À parité de forme, les spectres calculés de nano-objets $Au@Au$ ou $Au@Ag$ montrent que la composition de la coquille altère uniquement la position λ_R de la résonance, la coquille d'argent induisant un déplacement vers le bleu plus important comme attendu [81, 82] que celle en or. Par contre, la largeur n'est pas modifiée par la composition. Inversement, changer la forme du nano-objet en augmentant la fraction volumique de la coquille (argent ou or) résulte en une large augmentation de Γ pour les nano-objets déposés sur carbone (•, ○, figure 3.21b) par rapport à la silice. Ce résultat confirme bien les mesures expérimentales : l'exaltation des largeurs à cause de l'encapsulation d'argent sur substrat en carbone doit être attribuée à l'évolution de la forme des nano-objets, de la bipyramide horizontale au nanobâtonnet. Comme discuté précédemment, cet élargissement provient

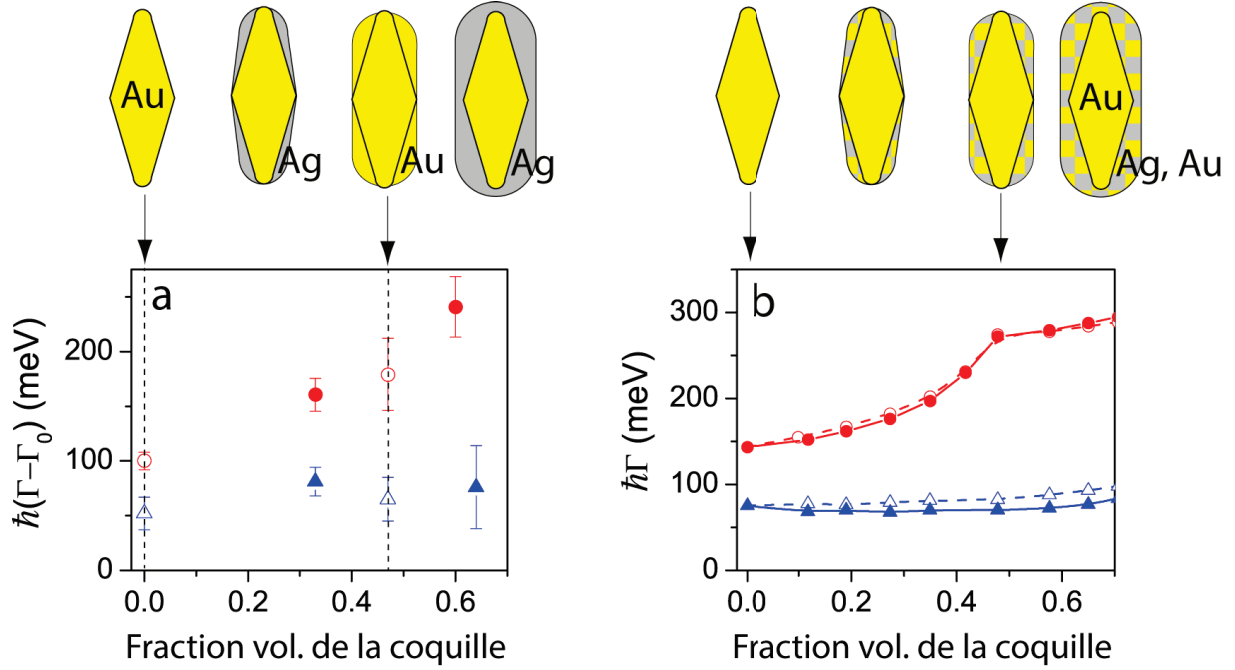


FIGURE 3.21 – a) Largeurs de la résonance plasmon pour différents nanobipyramides $Au@Ag$ mesurées sur carbone (●, ○) et sur silice (▲, △). Les symboles vides ○ et △ correspondent à des nano-objets en or (bipyramide et nanobâtonnet, considéré ici comme une bipyramide d'or encapsulé par une coquille d'or). Les symboles pleins ● et ▲ correspondent à des bipyramides entourées d'argent. La contribution intrinsèque de l'amortissement Γ_0 est soustraite pour s'affranchir de l'élargissement interbande survenant pour $\lambda_R < 700$ nm. b) Largeurs de la résonance plasmon simulées par FEM d'une bipyramide encapsulée ($L = 80$ nm, $D = 20$ nm et $r = 4$ nm) sur carbone (●, ○) et silice (▲, △) en fonction de la fraction volumique de la coquille, pour des coquilles d'argent (●, ▲ et courbes continues) et d'or (○, △ et lignes tiretées).

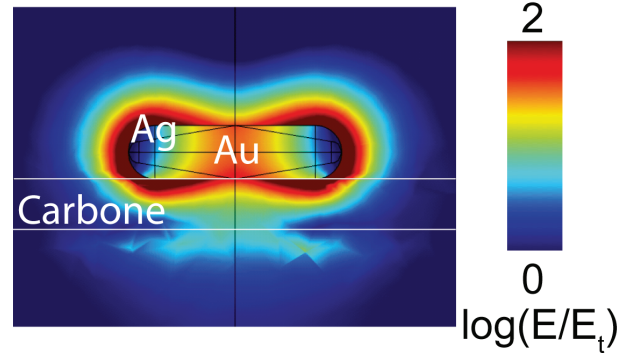


FIGURE 3.22 – Distribution du champ électrique simulée à la résonance plasmon d'une nanobipyramide $Au@Ag$ avec une coquille cylindrique d'argent (de même taille L et D que le cœur d'or, fraction volumique d'argent 0,47) en contact avec le carbone.

d'une plus grande pénétration des zones de champ électrique intense dans la membrane absorbante (figure 3.22). Les simulations sont en accord qualitatif avec les expériences. Une comparaison quantitative reste cependant difficile, due aux incertitudes des constantes diélectriques de l'argent [75], à la possible oxydation partielle de l'argent des échantillons et à un possible amortissement chimique supplémentaire dû à la présence de l'interface $Au - Ag$, difficilement quantifiable.

3.5 Particularités observées dans certains spectres d'extinction

3.5.1 Contraste partiel en polarisation

Les mesures de spectre d'extinction de bipyramides uniques effectuées dans le cadre de nos recherches ont mis en lumière un effet jamais observé dans le cas de nanobâtonnet d'or. Pour environ la moitié des bipyramides, le taux de polarisation de la RPS longitudinale est inférieur à $\tau_p < 90\%$ avec des variations $60\% \lesssim \tau_p \lesssim 100\%$. La figure 3.23a présente le cas d'une bipyramide d'or avec un taux de polarisation $\tau_p = 72\%$.

La bipyramide présente alors une résonance pour la polarisation orthogonale de plus faible intensité mais à la même position que pour la polarisation parallèle. Un faisceau de polarisation rectiligne possède, quand il est fortement focalisé, une composante polarisée

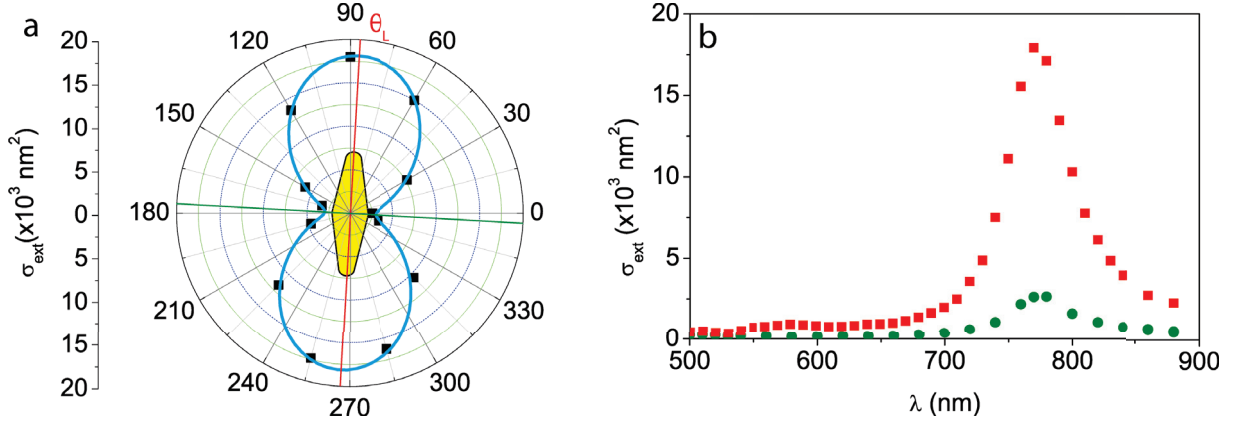


FIGURE 3.23 – a) Variation de σ_{ext} (■) pour une bipyramide en fonction de l'angle de polarisation pour $\lambda \simeq \lambda_R$ et ajustement par une sinusoïde de période 180° (équation (3.5), —). L'orientation de la bipyramide par rapport à l'angle de polarisation est également indiquée. Les droites indiquent l'angle de polarisation parallèle θ_L (—) et orthogonale (—). b) Spectres d'extinction selon la polarisation parallèle (■) et orthogonale (●) au grand axe.

orthogonalement à la polarisation incidente [86]. Cependant, cette composante reste faible en amplitude et ne permet pas d'expliquer nos observations. De plus, cet effet n'expliquera pas la différence entre réponse optique de bâtonnets et bipyramides.

Cet effet n'a pas pu être corrélé à aucune caractéristique morphologique particulière ou à de quelconque défauts repérés par tomographie des nano-objets. Les simulations n'ont pas non plus permis de comprendre ce phénomène, qui reste à être élucidé, en changeant par exemple le type de synthèse de nanoparticules de cette forme.

3.5.2 Résonance supplémentaire

Pour quelques bipyramides, une résonance supplémentaire en polarisation parallèle à leur axe est présente pour des longueurs d'onde proche de $\lambda = 650$ nm. La figure 3.24 montre le spectre d'extinction de l'une d'entre elles déposée sur carbone. Cet effet a été également observé pour une déposition sur substrat en silice, et donc indépendant de la nature du substrat.

Des simulations numériques montrent que cette résonance est une conséquence des effets de pointes des bipyramides [76]. Plus les pointes ont un rayon de courbure faible,

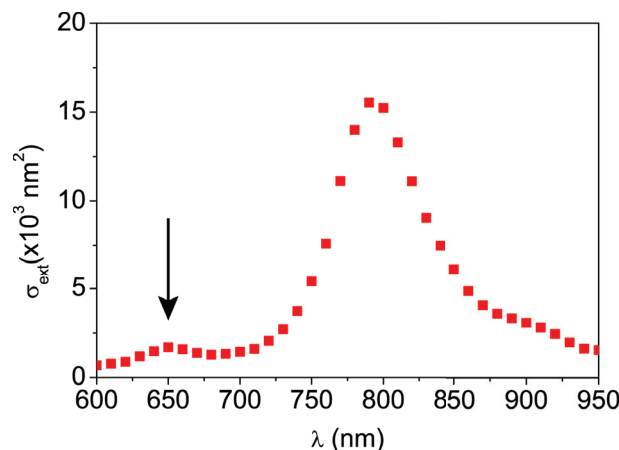


FIGURE 3.24 – Spectre d’extinction d’une bipyramide d’or unique déposée sur un substrat en carbone. La résonance additionnelle est repérée par une flèche.

plus cette résonance aura une amplitude importante et sera décalée vers le rouge.

Une étude plus poussée corrélant le rayon de courbure des pointes et la résonance (amplitude, position) serait intéressante. Cependant, du point de vue expérimental, les pointes ont tendance à s’arrondir assez facilement par un éclairage laser ou électronique, rendant l’étude délicate à mettre en œuvre.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, l’influence du substrat absorbant sur la résonance plasmon de surface longitudinale de nano-objets allongés a été quantitativement étudiée à la fois expérimentalement et théoriquement. Cet effet dépend principalement de l’illumination du substrat absorbant par le champ électromagnétique intense des pointes des nano-objets. Deux paramètres critiques ont ainsi été mis en évidence : la courbure des pointes, qui influence sur la localisation et l’intensité du champ électromagnétique au voisinage des extrémités, et pour la première fois, la position tri-dimensionnelle de l’objet à savoir son orientation 3D (ainsi que sa distance) par rapport au substrat.

Ce type d’étude démontre l’importance de ces effets d’environnement lorsque l’on veut prévoir la réponse optique de nano-objets de forme complexe. La caractérisation par microscopie électronique 2D standard [25, 36, 41, 75] peut alors s’avérer insuffisante : seule la tomographie électronique nous permet d’obtenir ces informations qui permettent

de prédire la réponse optique du nano-objet.

Chapitre 4

Vibrations acoustiques de nano-objets uniques déposés : effet d’encapsulation

Les propriétés (fréquence, amortissement, profil spatial) des vibrations acoustiques d’un objet élastique sont directement liées aux propriétés géométriques (forme et taille) et cristallines (anisotropie) de l’objet, et à celles de son environnement. Les objets métalliques de taille nanométrique vibrent à des fréquences très élevées (GHz- THz). L’étude optique de leur vibrations peut être réalisée dans le domaine fréquentiel par spectroscopie infra-rouge [87] ou Raman [88], ou dans le domaine temporel par spectroscopie pompe-sonde [89].

Cette dernière, utilisée dans notre équipe, a permis d’étudier, par des expériences en ensemble, les effets de taille [90, 91], de forme [92], d’environnement [93], et d’encapsulation [94–96] sur les périodes de vibrations acoustiques de nanoparticules métalliques et hybrides.

En revanche, les études concernant l’amortissement des vibrations ont été plus limitées. En effet, dans les mesures d’ensemble, l’amortissement du signal expérimental a deux origines distinctes : homogène et inhomogène. La première résulte de la diminution de l’énergie mécanique injectée dans un mode de vibration par transfert acoustique vers le milieu extérieur ou par des effets intrinsèques (couplage anharmonique entre modes de vibration, défauts de surface,...) [21, 97]. L’effet inhomogène résulte de la distribution en

taille et forme des nanoparticules, qui conduit à des différences entre leurs périodes de vibration provoquant leur déphasage progressif et induisant un amortissement du signal mesuré. Généralement difficile à estimer précisément, les études sur des particules uniques permettent de s'affranchir de cette contribution inhomogène et d'effectuer une étude fine et quantitative des mécanismes d'amortissement vibrationnel. Des études précédentes sur ce thème ont porté sur des nano-objets d'or ou d'argent de forme diverse, déposés, piégés ou suspendus [97, 98].

L'objectif de ce travail était d'étudier les effets d'une encapsulation diélectrique de nano-objets allongés sur la période et l'amortissement de leurs vibrations. Dans une première partie, nous présenterons une introduction rapide à la mécanique des milieux continus, utilisée pour la modélisation des modes de vibrations de nano-objets sphériques et allongés. Par la suite, nous nous intéresserons aux modes de vibration de bipyramides d'or nues, et encapsulées par de la silice, détectés par des expériences pompe-sonde. Ces modes seront comparés et identifiés aux résultats de simulations numériques.

4.1 Modélisation des vibrations d'un nano-objet allongé

4.1.1 Mécanique des milieux continus

Les vibrations du réseau ionique d'un milieu massif monoatomique cristallin sont décrites en terme de phonons acoustiques, modes de vibration du réseau. La distribution en énergie (pulsation) des phonons est alors quasi-continue. Dans le cas de nano-objets, la réduction en taille induit une discrétisation des modes de vibration, dont les caractéristiques dépendent de la taille, la forme et l'environnement de la nanoparticule.

La description de ces modes est réalisée par la mécanique des milieux continus basée sur l'application de l'équation de Navier à un matériau isotrope linéaire de masse volumique ρ :

$$\rho \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \mu \vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{u}) \quad (4.1)$$

avec $\vec{u}(\vec{r})$ le vecteur déplacement à la position \vec{r} , λ et μ les constantes de Lamé, reliées

aux vitesses du son longitudinale c_L et transverse c_T via :

$$c_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \quad \text{et} \quad c_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \quad (4.2)$$

De précédentes mesures sur des nanosphères métalliques ont montré que les lois de la mécanique des milieux continus demeurent applicables jusqu'à des tailles de l'ordre de 1 nm [90, 91].

4.1.2 Modes propres de vibration

4.1.2.a) Cas d'une nanosphère

Dans le cas d'une nanosphère isotrope, la résolution scalaire de l'équation de Navier, par séparation des variables ($\vec{u}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2}\vec{u}(\vec{r})e^{j\omega t} + c.c.$) en coordonnées sphériques, donne deux types de solutions vectorielles : les solutions torsionnelles et les solutions sphéroïdales. Ces solutions s'expriment analytiquement à partir des fonctions de Bessel sphériques $j_1(kr)$ et $y_1(kr)$ (pour le déplacement radial) et des harmoniques sphériques (décrivant la dépendance angulaire) $Y_l^m(\theta, \varphi)$, avec $l \geq 0$ le moment angulaire et $m (\in \llbracket -l, l \rrbracket)$ le nombre azimutal [99, 100]. Les modes torsionnels se définissent par l'absence de changement de volume local ($\text{div}(\vec{u}) = 0$) de la sphère, le déplacement s'effectue alors parallèlement à la surface (figure 4.1a). Les modes sphéroïdaux impliquent un changement de volume local ($\text{div}(\vec{u}) \neq 0$) durant la vibration. Parmi les modes sphéroïdaux, les modes radiaux, correspondant à $l = 0$, sont les seuls pertinents en spectroscopie pompe-sonde. Ils s'apparentent à une expansion et une contraction isotrope ($\vec{u}(\vec{r}) = u(r)\vec{e}_r$) de la sphère (figure 4.1b).

Dans le cas d'une sphère de rayon R homogène, isotrope, libre (pas de contrainte à la surface), les périodes des modes radiaux sont caractérisées par le nombre radial $n (\in \mathbb{N})$ et définies par :

$$T_n = \frac{2\pi R}{c_L \cdot \xi_n} \simeq \frac{2R}{c_L(n+1)} \quad (4.3)$$

$$\text{avec } \xi_n, \text{ les solutions de l'équation : } \tan(\xi_n) = \frac{\xi_n}{1 - \left(\frac{c_L}{2c_T}\right)^2 \xi_n^2}$$

obtenue en combinant le profil des solutions radiales de l'équation de Navier avec les conditions aux limites de contrainte nulle à la surface.

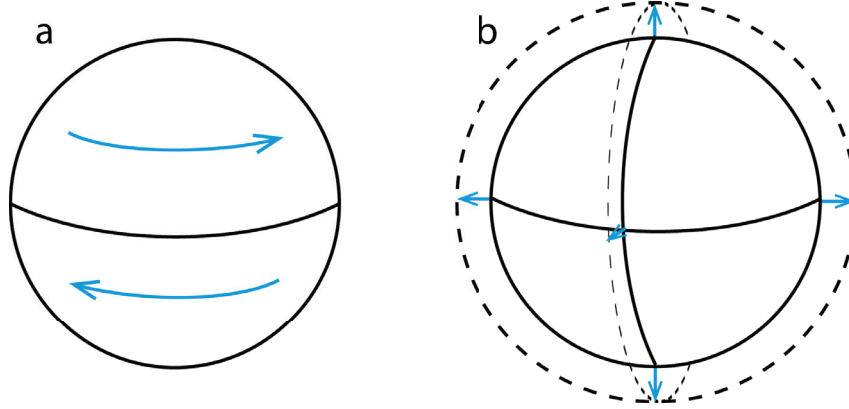


FIGURE 4.1 – Schéma représentant les modes de vibration d'une sphère dans le cas du mode torsionnel ($n = 1$, $l = 2$ et $m = 0$) (a) et radial ($n = 0$ et $l = m = 0$) (b). Les flèches bleues indiquent les déformations à la surface de la sphère.

Dans le cas d'une sphère dans une matrice, les nouvelles conditions aux limites (correspondant à des ondes divergentes dans la matrice avec continuité du déplacement et de la contrainte radiale à l'interface) conduisent à des coefficients ξ_n complexes. La partie réelle $\text{Re}(\xi_n)$ fournit alors les périodes de vibrations $T_n = (2\pi R)/(c_L \text{Re}(\xi_n))$, proches de celles obtenues pour des nanosphères libres dans la majorité des situations expérimentales. La partie imaginaire donne le taux d'amortissement de la vibration, qui dépend principalement du désaccord en impédance entre les deux milieux :

$$\begin{aligned} \Gamma &= \text{Im}(\xi(0, n)) \frac{c_L}{R} \\ &\simeq \frac{Z^m}{Z^s} \frac{c_L}{R} \quad \text{pour } Z^m \ll Z^s \end{aligned} \quad (4.4)$$

avec Z^s et Z^m les impédances acoustiques de la sphère et de la matrice définies par $Z^i = \rho_i c_{Li}$.

4.1.2.b) Cas d'un nano-objet allongé

Pour les nano-objets allongés tels les nanobâtonnets ou les nanobipyramides, deux types de modes sont observables en spectroscopie pompe-sonde : les modes de respiration et extensionnels. Les modes fondamentaux correspondants sont représentés dans le cas d'un bâtonnet dans la figure 4.2. Le mode de respiration s'apparente à une oscillation selon le diamètre du bâtonnet et le mode d'extension à une oscillation selon la longueur.

Les périodes des modes de respiration $T_{br}^{(n)}$ (*breathing* en anglais) et d'extension $T_{ext}^{(n)}$

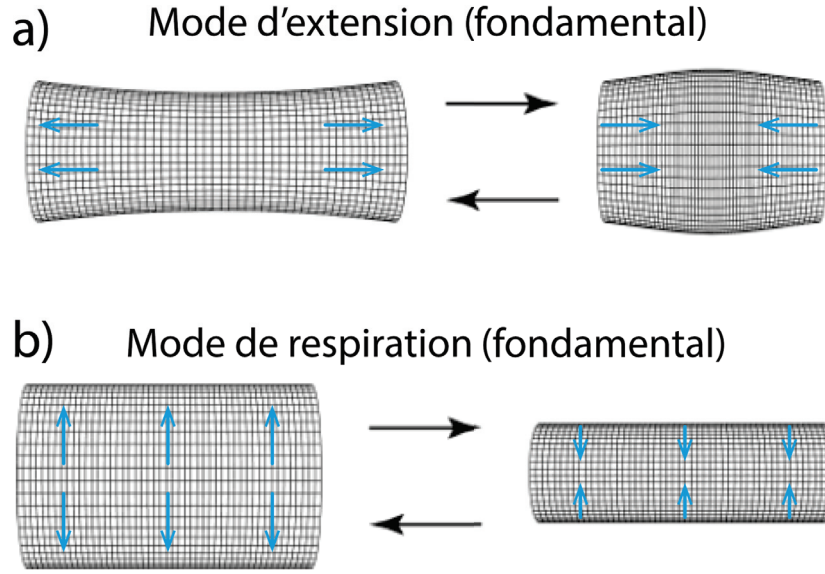


FIGURE 4.2 – Schéma représentant les modes fondamentaux de vibration d'un bâtonnet dans le cas du mode de respiration (a) et d'extension (b). Les flèches bleues indiquent les déformations au sein du bâtonnet [101].

d'un nanobâtonnet libre polycristallin de diamètre D et de longueur L sont calculables analytiquement dans la limite $L \gg D$. Elles sont respectivement proportionnelles à D et L [101] :

$$T_{br}^{(n)} = \frac{\pi D}{\tau_n c_L} \quad T_{ext}^{(n)} = \frac{2L}{2n+1} \sqrt{\frac{\rho}{E}} \quad (4.5)$$

avec E le module d'Young et τ_n les racines de l'équation $\tau J_0(\tau) = (1-2\nu)/(1-\nu) J_1(\tau)$ où J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel de première espèce. Les solutions sont caractérisées par un entier n indiquant l'harmonique du mode ($n=0$ est le fondamental).

Ces expressions restent valables dans le cas d'un matériau cristallin anisotrope, à condition d'utiliser des constantes élastiques (module d'Young, vitesse du son) selon l'axe du nanobâtonnet pour le mode extensionnel et moyennées dans le plan transverse pour le mode de respiration. Dans le cas d'un cristal cubique, le module d'Young E selon la direction du cristal caractérisée par le vecteur unitaire $[n_x, n_y, n_z]$ est donnée par [102, 103] :

$$E_{[n_x, n_y, n_z]} = \left[\frac{c_{11} + c_{12}}{(c_{11} + 2c_{12})(c_{11} - c_{12})} + \left(\frac{1}{c_{44}} - \frac{2}{c_{11} - c_{12}} \right) (n_x^2 n_y^2 + n_y^2 n_z^2 + n_x^2 n_z^2) \right]^{-1} \quad (4.6)$$

avec c_{ij} les composantes de la matrice d'élasticité du cristal. Par exemple, pour l'or, on

obtient $E_{[100]} = 42$ GPa, $E_{[110]} = 81$ GPa et $E_{[111]} = 120$ GPa. Les périodes des modes extensionnels sont donc très sensibles à la direction de croissance des nano-objets [103].

Dans les cas plus compliqués (nano-objet de forme complexe, prise en compte de l'environnement...), les simulations par FEM (cf partie 2.4.2) permettent de déterminer le profil spatial, la période et l'amortissement des modes de vibration.

4.1.3 Excitation et détection des modes de vibration en spectroscopie pompe-sonde

Les études pompe-sonde résolues en temps (cf partie 2.2.4) permettent d'observer et de caractériser certains modes des vibration de nanoparticules métalliques. Dans cette approche, deux mécanismes peuvent induire les oscillations du nano-objet : la pression des électrons chauds (mécanisme direct) et la dilatation thermique du réseau ionique (mécanisme indirect). Dans le cadre du premier mécanisme, l'augmentation de la température électronique due à l'impulsion de pompe induit une pression électronique sur le réseau. Ce mécanisme est dominant pour des petites tailles (< 20 nm) ou une large excitation électronique [93, 104]. Le deuxième processus, dominant pour les grosses particules, lance les oscillations suite à la thermalisation rapide électron-réseau, augmentant la distance d'équilibre interatomique et donc la taille à l'équilibre de la nanoparticule [93]. Suite à ce changement rapide de sa position d'équilibre, la particule oscille alors autour de sa nouvelle position d'équilibre (figure 4.3). L'excitation de la particule étant isotrope, seuls les modes radiaux ($l = m = 0$) sont excités. La détection de modes anisotropes dipolaires ($l = 1$) et quadrupolaires ($l = 2$) peut cependant être réalisée respectivement par des expériences de spectroscopie infrarouge et Raman [87, 88].

Les vibrations sont détectées via les modifications des propriétés optiques des nanoparticules qu'elles induisent, liées au changement de la permittivité diélectrique ϵ , ou aux variations du volume ou de forme des nanoparticules, entraînant une modification de la transmission du faisceau de sonde (partie 2.2.4).

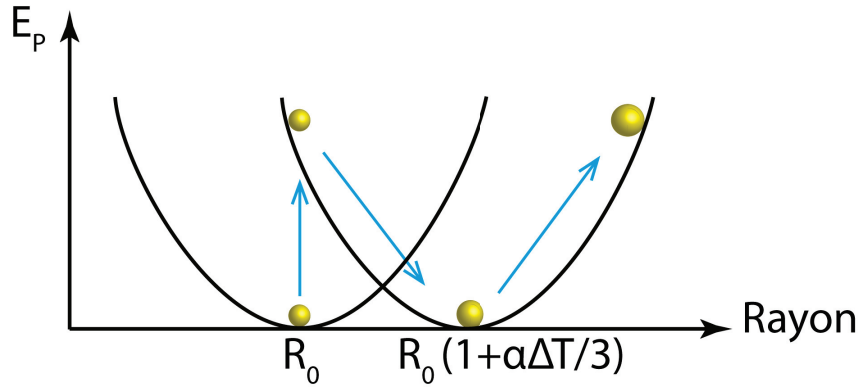


FIGURE 4.3 – Schéma représentant le lancement des oscillations par dilatation thermique (mécanisme indirect). Le rayon d'équilibre R_0 de la nanoparticule à la température ambiante est augmenté par l'apport d'énergie thermique de $R_0\alpha\Delta T/3$, avec α le coefficient de dilatation thermique et ΔT l'augmentation de la température du réseau. Le rayon de la particule oscille alors autour de la nouvelle position d'équilibre $R_0(1 + \alpha\Delta T/3)$.

4.2 Modes de vibration d'une bipyramide d'or nue

Les études de vibration de bipyramides d'or nues par des mesures pompe-sonde (PS) en ensemble, menées au LOMA (Bordeaux) ont permis la détection de trois modes de vibration [105]. Nous nous intéresserons ici à une étude vibrationnelle de bipyramides uniques issues d'une synthèse similaire basée sur la méthode décrite dans l'article [77] et stabilisées par des surfactants (CTAB).

4.2.1 Signaux pompe-sonde

4.2.1.a) Généralités

Après déposition sur grille en silice et repérage par MET, le spectre d'extinction d'une bipyramide ($L = 80$ nm, $D = 26$ nm), est mesuré au niveau de la résonance plasmon de surface (RPS) longitudinale (figure 4.4a). La longueur d'onde de pompe, émise par le laser Ti : Saphir, est fixée à $\lambda_p = 820$ nm (cf. partie 2.2.3). La puissance de pompe (P_p) est alors choisie pour éviter une absorption trop importante de la part de la bipyramide qui pourrait induire des modifications de sa morphologie (voir ci-dessous), on utilise typiquement $P_p \sim 100$ μ W. La sonde peut être générée par l'OPO dans la gamme de $\lambda_s = 500 - 750$ nm. La longueur de sonde étant choisie pour chaque nanoparticule de manière à optimiser

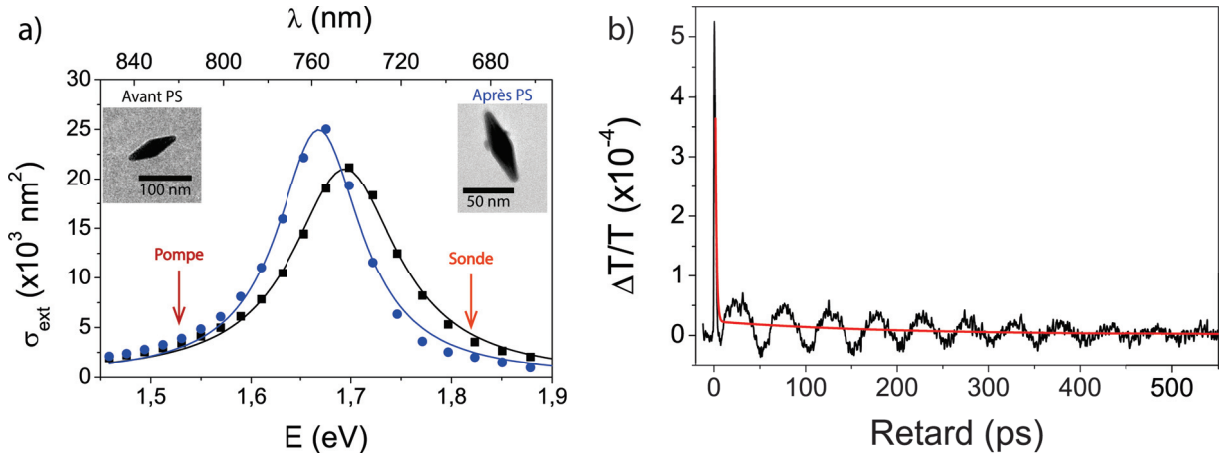


FIGURE 4.4 – a) Spectre d'extinction d'une bipyramide avant (■) et après (●) les mesures pompe-sonde (PS). Les longueurs d'onde de sonde et de pompe sont indiquées par des flèches. Les images MET de la bipyramide avant et après les mesures sont présentées en encart. b) Variation de transmission relative $\Delta T/T$ en fonction du retard d'une bipyramide d'or mesurée avec des impulsions de pompe de $\lambda_p = 820 \text{ nm}$ et de sonde $\lambda_s = 690 \text{ nm}$. La courbe (—) représente un ajustement à partir de l'équation (4.7) en ne prenant en compte que les termes de relaxation électron-phonon et de thermalisation.

l'amplitude des oscillations du signal PS, elle se trouve généralement dans le flanc de la RPS.

La figure 4.4b présente la variation de transmission relative $\Delta T/T$ de la bipyramide en fonction du retard entre les impulsions de pompe et de sonde. Les puissances de pompe et de sonde sont fixées respectivement à $150 \mu\text{W}$ et 300 nW . Pour le retard faible ($\leq 1 \text{ ps}$), un grand pic positif est observé suivi par une partie oscillante, dominée par un mode de période proche de 50 ps .

4.2.1.b) Puissance de pompe et endommagement de la bipyramide

La puissance et la longueur d'onde de pompe doivent être choisies minutieusement pour les expériences. En effet, si la puissance de pompe est trop élevée ou la longueur d'onde trop proche du pic de la RPS, la bipyramide va absorber beaucoup d'énergie et cela peut modifier sa géométrie. La figure 4.5 présente l'exemple d'une bipyramide après éclairage trop intense qui a conduit à une modification irréversible de sa géométrie par arrondissement de ses pointes. Dans ce cas, l'arrondissement induit une diminution

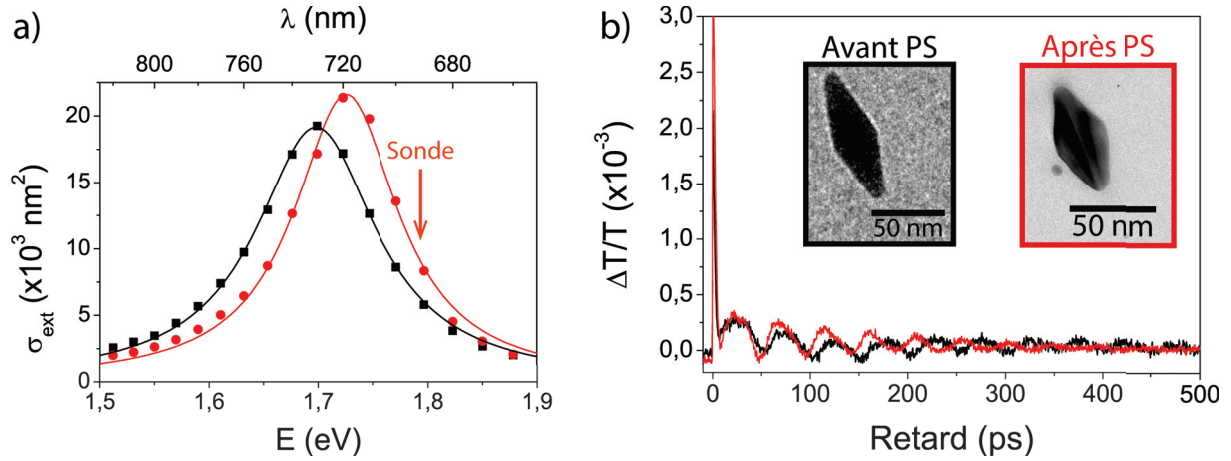


FIGURE 4.5 – a) Spectre d’extinction d’une bipyramide Au , stabilisée par le CTAB, au niveau de la RPS avant (■) et (●) après les expériences de pompe-sonde. Les courbes (—, —) sont des ajustements par des lorentziennes (équation 3.1). b) Deux signaux pompe-sonde successifs de la même bipyramide avec $\lambda_p = 820 \text{ nm}$, $P_p = 350 \mu\text{W}$ et $\lambda_s = 690 \text{ nm}$. En encart, les images de MET de la bipyramide avant et après le pompe-sonde

de longueur L , donc une diminution de la période du mode dominant et également un décalage de la position de la RPS vers le bleu (spectre (●)).

Le rôle de la corrélation avec la MET est ici à souligner, permettant de vérifier la géométrie des nano-objets avant et après les mesures pompe-sonde.

4.2.1.c) Position de la RPS avant et après pompe-sonde

En utilisant une puissance de pompe modérée, les périodes mesurées ne varient plus d’une mesure sur l’autre. Cependant, après spectroscopie pompe-sonde, la position et l’amplitude de la RPS peuvent être modifiées comme l’indique les figures 4.4 et 4.6a sans que la forme de la bipyramide soit modifiée (cf. images MET). Ces changements sont probablement liés à une modification de l’environnement proche : surfactants dégradés ou dans certains cas une croissance d’une enveloppe de silice autour de la bipyramide (figure 4.7).

La dynamique de ces modifications est détectable en réalisant des mesures pompe-sonde successives avec une longueur d’onde de sonde proche de la RPS. La figure 4.6 montre une forte variation du signal pompe-sonde pour les différentes mesures avec un changement de signe du pic électronique et la disparition des oscillations. On notera par

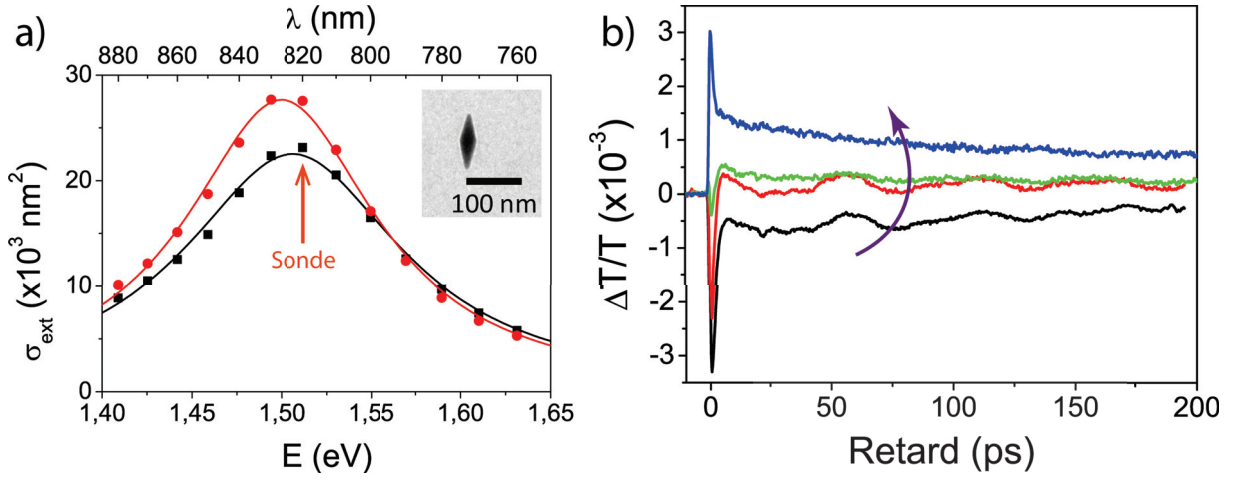


FIGURE 4.6 – a) Spectre d'extinction d'une bipyramide Au au niveau de la RPS avant (■) et après (●) les expériences de pompe-sonde. Les courbes (—, —) sont des ajustements par des lorentziennes (équation 3.1). b) Signaux pompe-sonde successifs de la même bipyramide avec $\lambda_p = 725$ nm, $P_p = 30 \mu\text{W}$ et $\lambda_s = 820$ nm $\simeq \lambda_R$ et évolution après quelques scans.

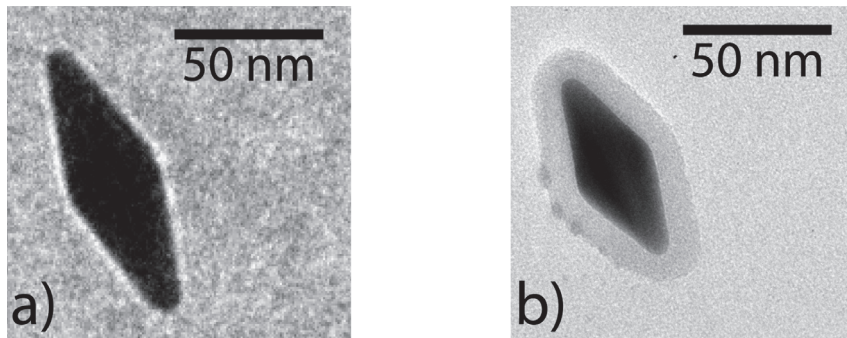


FIGURE 4.7 – Images MET avant (a) et après (b) des mesures pompe-sonde de la même bipyramide.

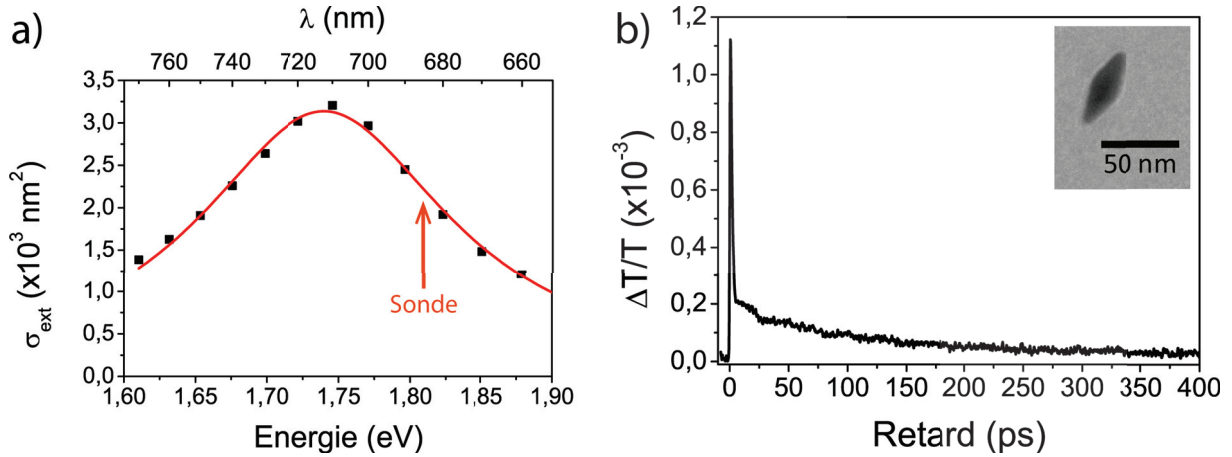


FIGURE 4.8 – a) Spectre d’extinction (■) d’une bipyramide *Au* au niveau de la RPS. La courbe (—) est un ajustement par une lorentzienne (équation (3.1)) avec $\Gamma = 217 \text{ meV}$. b) Signal pompe-sonde de la même bipyramide avec $\lambda_p = 820 \text{ nm}$, $P_p = 270 \mu\text{W}$ et $\lambda_s = 685 \text{ nm}$.

ailleurs que dans ce cas seule l’amplitude de la RPS est modifiée, sa position ne l’est que faiblement.

4.2.1.d) Largeur spectrale de la RPS et oscillations

Certains échantillons de bipyramides mesurées sur substrat en silice présentent des largeurs de résonance plasmon de surface supérieures à celles attendues, de l’ordre de 135 meV (cf partie 3.3.1). La figure 4.8a) présente le cas d’une bipyramide avec une largeur spectrale de $\Gamma = 217 \text{ meV}$. Cet élargissement inattendu est probablement dû à une interface chimique de moins bonne qualité (comme par exemple une présence absorbante des surfactants (CTAB ou PEG autour de la bipyramide, suite à un mauvais lavage des solutions) [48].

Le signal pompe-sonde de cet objet présente des oscillations de très faible amplitude contrairement aux mesures présentées précédemment ceci peut-être attribué au processus de détection de la vibration (moins efficace si la résonance est moins marquée), mais également à un plus fort amortissement, le surfactant semblant jouer un rôle important en modifiant l’interface de l’objet et le contact avec le substrat.

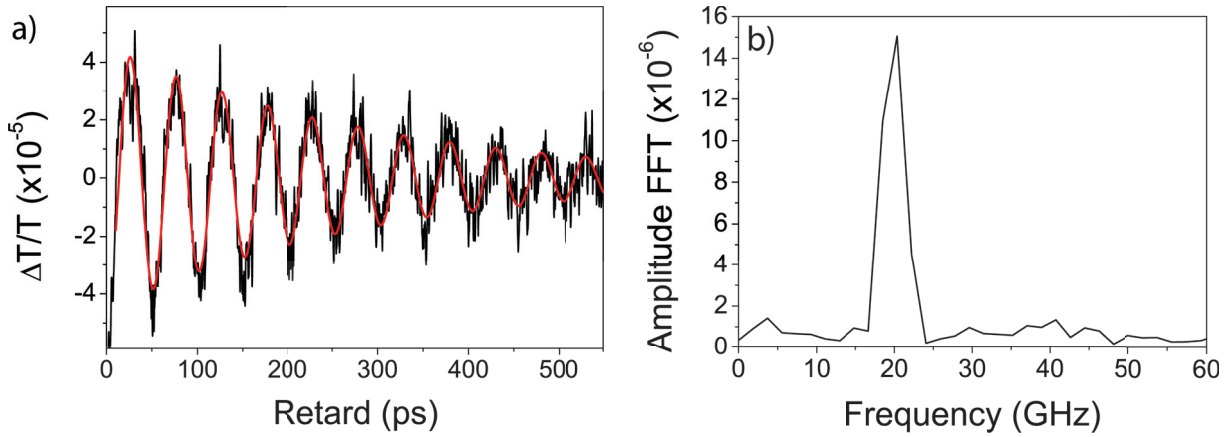


FIGURE 4.9 – a) Partie oscillante du signal pompe-sonde de la figure 4.4b, dominée par le mode fondamental extensionnel, est mise en exergue avec un ajustement par une sinusoïde amortie (—). b) Transformée de Fourier rapide de la partie oscillante du signal pompe-sonde.

4.2.2 Vibrations : analyse des signaux pompe-sonde

Le grand pic observé aux temps courts (≤ 1 ps) dans le signal pompe-sonde (figure 4.4b) correspond à l'excitation des électrons par la pompe et à la thermalisation interne de la nanoparticule (contribution électron-phonon, cf partie 1.3.1). Le signal total après excitation est ainsi décrit par une somme de deux exponentielles décroissantes et de n sinusoïdes amorties :

$$\frac{\Delta T}{T}(t) = Ae^{-\frac{t}{\tau_{ep}}} + Be^{-\frac{t}{\tau_{th}}} + \sum_{i=1}^n C_i e^{-\frac{t}{\tau_i}} \cos\left(\frac{2\pi t}{T_i} + \phi_i\right) \quad (4.7)$$

Les deux exponentielles décroissantes représentent respectivement les contributions du transfert d'énergie des électrons vers le réseau par interaction électron-phonon ($\tau_{ep} \sim 1$ ps) et du transfert thermique du nano-objet vers l'environnement ($\tau_{th} \sim qq$ 100 ps). La partie oscillante (encart de la figure 4.9) du signal pompe-sonde est décrite par une somme de sinusoïdes amorties représentant chacune l'effet d'un mode de vibration différent, décrit par une période T_i , sa phase ϕ_i , son temps d'amortissement τ_i et son amplitude C_i .

Pour reproduire correctement les signaux pompe-sonde mesurés pour une bipyramide d'or à partir de l'équation (4.7), il est nécessaire d'inclure les contributions de trois modes de vibration ($n = 3$). Pour la bipyramide de figure 4.4, on obtient les périodes $T_1 = (51 \pm 1)$ ps (mode dominant, figure 4.9), $T_2 = (26 \pm 1)$ ps et $T_3 = (10 \pm 1)$ ps et de durées

de vie respectives $\tau_1 = (290 \pm 10)$ ps, $\tau_2 = (42 \pm 5)$ ps et $\tau_3 = (35 \pm 5)$ ps. Pour augmenter la précision de ces modes, l'analyse des signaux pompe-sonde sur des temps relativement courts (quelques dizaines de ps) (figure 4.10) permet d'extraire les oscillations des modes les plus rapides (T_2 et T_3) après soustraction du mode de vibration dominant (T_1), par des ajustements successifs.

L'analyse temporelle de la partie oscillante est complétée par une analyse par transformée de Fourier (figure 4.9b). Celle-ci révèle un large pic à la fréquence $f = 19,6$ GHz, soit une période de 51 ps, et un léger pic vers 40 GHz, soit une période de 25 ps, en accord avec l'ajustement réalisé dans le domaine temporel.

4.2.3 Comparaison avec des simulations numériques

Les modes de vibration d'une bipyramide libre ont été calculés par des simulations par FEM (cf. partie 2.4.2). Comme pour simuler la réponse optique, la bipyramide est décrite comme deux cônes tronqués par des demi-sphères de dimensions fixées par les mesures MET. La cristallinité est fixée en plaçant selon le grand axe la direction [110] du cristal en accord avec de précédentes mesures par diffraction par électrons [80]. Une fois les modes propres de vibration calculés (formant une base orthogonale) $|v_n\rangle$, leur amplitude d'excitation A_n est calculée par projection sur le champ de déplacement initial $|u\rangle$, correspondant à une dilatation isotrope ($\vec{u} \propto \vec{r}$) [106] :

$$A_n = \frac{\langle u | v_n \rangle}{||u|| ||v_n||}, \quad \text{avec } \langle u | v_n \rangle = \frac{1}{M} \iiint_V \rho(\vec{r}) \vec{u}(\vec{r}) \cdot \vec{v}_n(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad (4.8)$$

où M et V sont la masse et le volume de la nanoparticule, $\vec{u}(\vec{r})$ et $\vec{v}_n(\vec{r})$ les déplacements à la position \vec{r} .

La figure 4.11a) présente le spectre d'excitation d'une bipyramide d'or libre. Ce spectre est dominé par trois modes de période : $T = 51,3$ ps, $T = 31$ ps et $T = 9,3$ ps. Les simulations donnent également accès au profil spatial du déplacement pour les différents modes (figure 4.11). Le mode dominant ($T = 51,3$ ps) est un mode clairement extensionnel, de même le mode $T = 9,3$ ps est un mode de respiration (le mouvement de respiration est *partagé* sur plusieurs modes autour de $T = 9,3$ ps).

Le premier et le dernier modes sont en accord avec les périodes mesurées $T_1 = (51 \pm 1)$ ps et $T_3 = (10 \pm 1)$ ps. Quand à la dernière période expérimentale $T_2 = (25 \pm 1)$ ps, elle

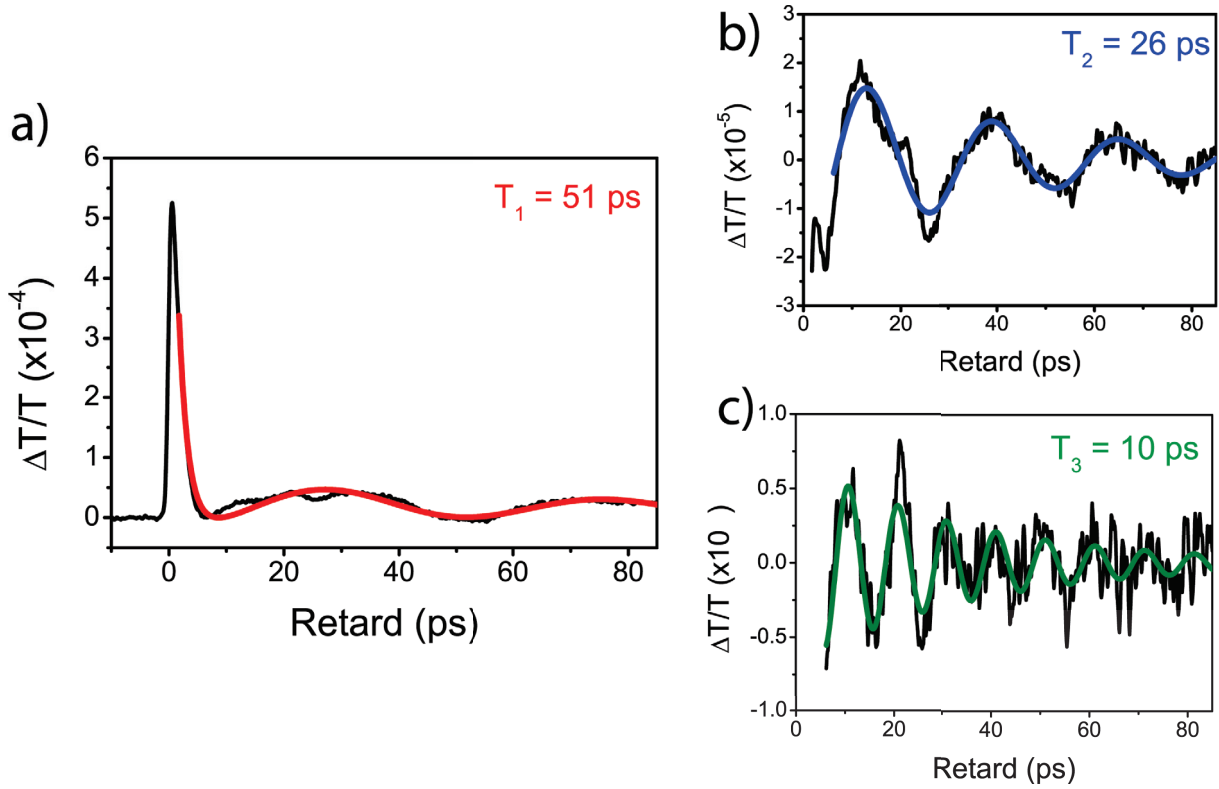


FIGURE 4.10 – a) Variation de transmission relative $\Delta T/T$ (—) en fonction du retard pompe-sonde de la même bipyramide d'or (figure 4.9) mesurée avec des impulsions de pompe de longueur d'onde $\lambda = 820 \text{ nm}$ et de sonde $\lambda = 690 \text{ nm}$. La courbe (—) représente un ajustement à partir de l'équation (4.7) en ne prenant en compte que les termes d'amortissement électron-phonon et de thermalisation et le mode de vibration dominant. b) Signal oscillant (—), issu de la figure a) après soustraction du signal pompe-sonde par l'ajustement (—), est ajusté par une sinusoïde amortie (—). c) Signal oscillant (—), extrait de la figure b) de manière similaire, est ajusté par une sinusoïde amortie (—).

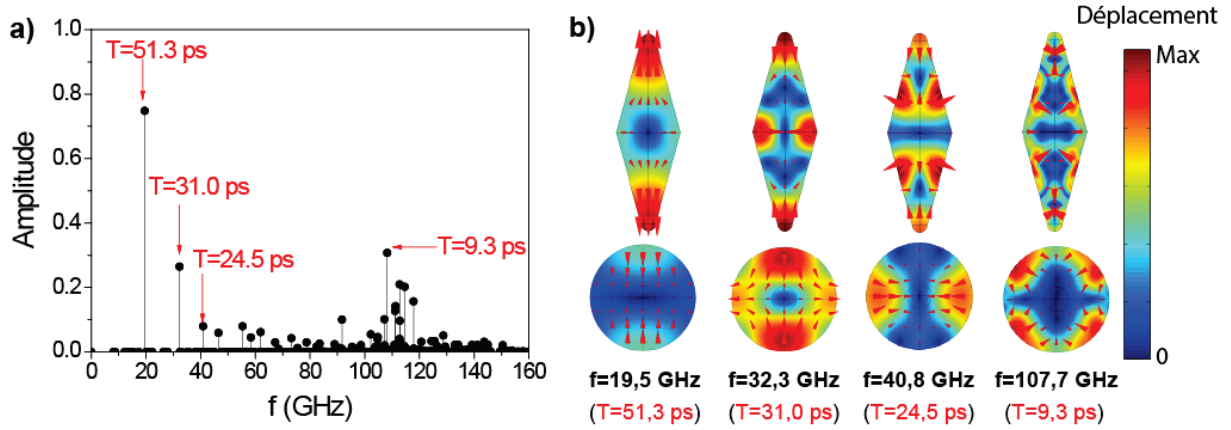


FIGURE 4.11 – a) Calcul par éléments finis du spectre d'excitation d'une bipyramide d'or monocristalline de taille $L = 80$ nm, $D = 26$ nm et $r = 3$ nm, avec un grand axe dirigé selon la direction $[110]$ du cristal. b) Représentations du déplacement simulé au sein de la bipyramide pour les modes dominants le spectre d'extinction.

semble plus proche du mode de faible amplitude $T = 24,5$ ps que du mode dominant le plus proche ($T = 31$ ps). Il est possible que le mode à $T = 31$ ps modifie moins significativement la réponse optique de la bipyramide et n'apparaisse pas à cause du mécanisme de détection optique (plus difficile à modéliser) bien qu'il soit excité avec une amplitude supérieure à l'autre.

4.3 Effets d'encapsulation par la silice

4.3.1 Description des échantillons

Les études de spectroscopie ultra-rapide ont été réalisées sur des bipyramides d'or nues (Au) et entourées de silice ($Au@SiO_2$) d'épaisseur $e_{SiO_2} \sim 20$ nm. Pour synthétiser ces dernières, la croissance de la silice sur les bipyramides nues nécessitent la remplacement du CTAB par le polyéthylène glycol (PEG) [79]. Dans la perspective de comparer les résultats entre les deux échantillons, nous avons décidé, pour les bipyramides nues, d'étudier celles stabilisées par le PEG plutôt que celles stabilisées par le CTAB.

La figure 4.12 présente des images MET de deux bipyramides issues de cette synthèse et déposées sur des grilles en silice dont nous comparerons ensuite les signaux pompe-sonde : BP1 est une bipyramide Au de longueur $L = 70$ nm et diamètre $D = 27$ nm

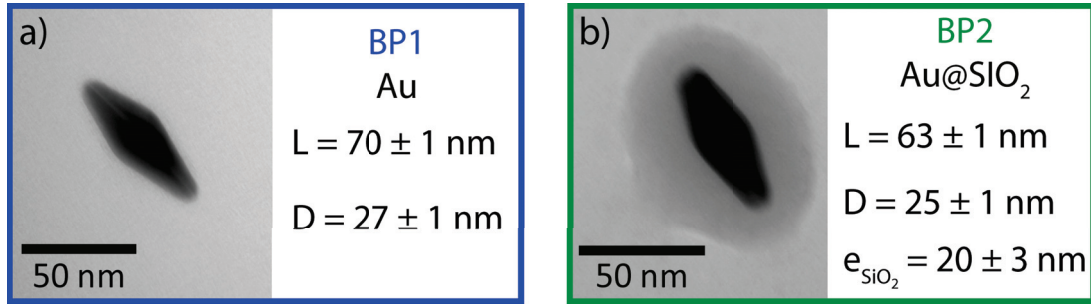


FIGURE 4.12 – a) Image MET de la bipyramide d'or **BP1** (longueur L et diamètre D) stabilisée par le PEG. (b) Image MET de la bipyramide d'or recouverte d'une couche de silice **BP2** d'épaisseur $e_{\text{SiO}_2} = 20 \pm 3$ nm. Les tailles de la bipyramide d'or sont également indiquées.

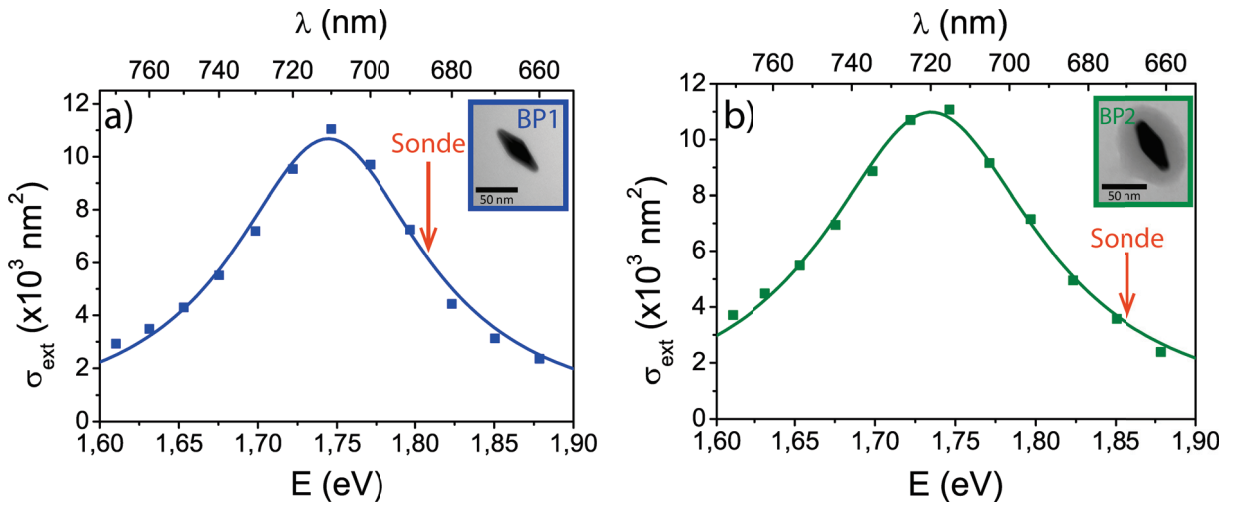


FIGURE 4.13 – a) Spectres d'extinction (■) au niveau de la résonance plasmon de surface de **BP1**. b) Idem pour **BP2**. Les courbes (—, —) sont les ajustements par une lorentzienne (équation (3.1)). Les flèches indiquent les longueurs d'onde de l'impulsion de sonde utilisée pour les expériences pompe-sonde.

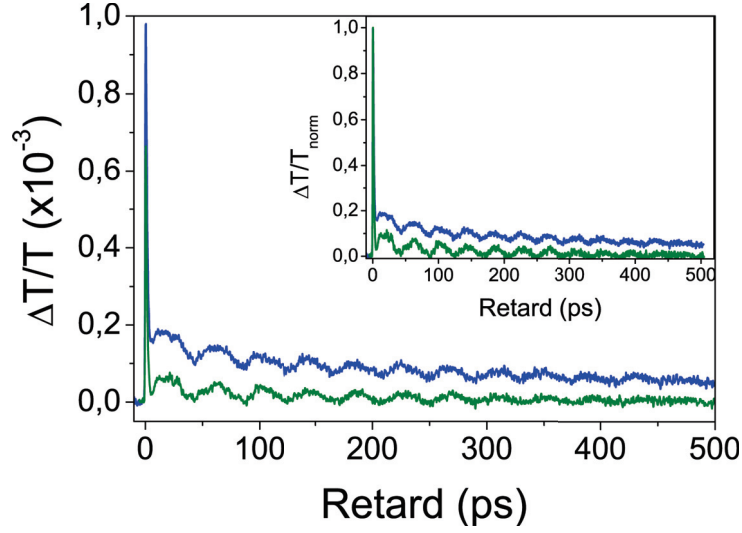


FIGURE 4.14 – Signal pompe-sonde des deux bipyramides BP1 (—) (avec $\lambda_p = 820$ nm, $P_p = 85 \mu\text{W}$ et $\lambda_s = 685$ nm) et BP2 (—) (avec $\lambda_p = 820$ nm, $P_p = 400 \mu\text{W}$ et $\lambda_s = 670$ nm). Encart : signaux normalisés.

(fig. 4.12a)) et BP2 une bipyramide $\text{Au}@SiO_2$ avec $L = 63$ nm et $D = 25$ nm (fig. 4.12b)). Les spectres d'extinction de ces deux nano-objets sont rassemblés dans la figure 4.13. À partir du spectre, la longueur d'onde des impulsions de sonde est choisie pour chaque bipyramide sur le flanc de la RPS de façon à optimiser l'amplitude des oscillations dans le signal pompe-sonde, soit $\lambda_s = 685$ nm pour BP1 et $\lambda_s = 670$ nm pour BP2.

Les signaux sont rassemblés dans la figure 4.14 et comparés avec et sans normalisation. Pour les deux nano-objets, on observe distinctement les oscillations. En revanche, la décroissance aux temps longs des signaux liée au refroidissement des nano-objets est très différente.

Les études des modes de vibration et de la décroissance thermique sont discutées séparément dans les paragraphes suivants.

4.3.2 Vibrations

La partie oscillante des signaux pompe-sonde est extraite, selon la méthode décrite dans le paragraphe 4.2.2, après avoir retiré les décroissances dues à l'interaction électron-phonon et au refroidissement de la bipyramide grâce à l'équation 4.7. La figure 4.15 rassemble les oscillations des deux bipyramides BP1 et BP2. Les périodes T_i et les amor-

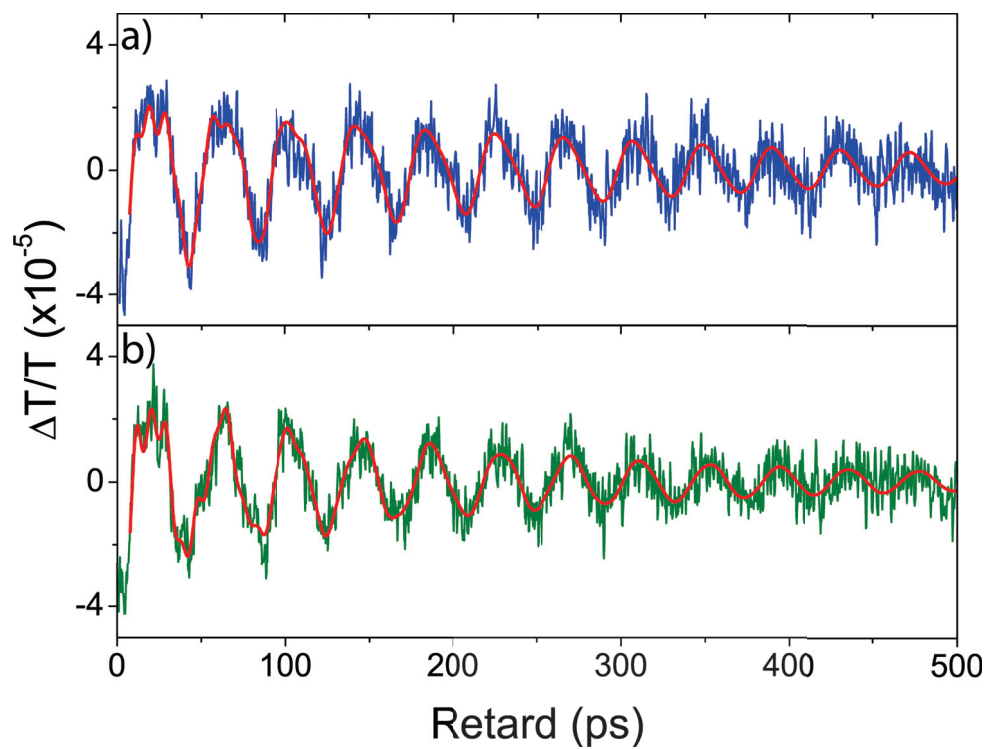


FIGURE 4.15 – a) Partie oscillante (—) du signal pompe-sonde de la figure 4.14 de BP1. b) idem pour BP2 (—). Les courbes (—) sont des ajustements par la somme de trois sinusöides amorties.

	1 ^{er} mode			2 ^e mode			3 ^e mode		
	T_1 (ps)	τ_1 (ps)	Q_1	T_2 (ps)	τ_2 (ps)	Q_2	T_3 (ps)	τ_3 (ps)	Q_3
BP1	41 ± 1	340 ± 20	26 ± 2	21 ± 1	130 ± 20	20 ± 4	$9, 2 \pm 0, 5$	40 ± 15	14 ± 6
Au	40 ± 1	310 ± 20	25 ± 2	21 ± 1	160 ± 30	25 ± 5	$9, 5 \pm 0, 5$	120 ± 50	40 ± 20
BP2	42 ± 1	230 ± 10	17 ± 1	17 ± 1	90 ± 10	17 ± 3	$9, 0 \pm 0, 5$	50 ± 10	17 ± 4
Au@SiO₂	42 ± 1	200 ± 10	15 ± 1	18 ± 1	70 ± 10	13 ± 3	$9, 2 \pm 0, 5$	120 ± 60	40 ± 20

TABLE 4.1 – Tableau rassemblant les périodes T_i , les temps d'amortissements τ_i et les facteurs de qualité ($Q_i = \pi\tau_i/T_i$) des trois modes de vibrations pour les deux bipyramides **BP1** et **BP2**. Ainsi que les moyennes (en **gras**) obtenues à partir des trois bipyramides **Au** et trois **Au@SiO₂** mesurées.

tissements τ_i sont ensuite estimés par ajustements de sinusoides amorties et sont résumés dans le tableau 4.1. Une moyenne est également réalisée à partir des autres mesures effectuées (deux supplémentaires pour chaque échantillon).

4.3.2.a) Périodes

Pour analyser T_1 , correspondant au mode extensionnel, il est judicieux d'effectuer le rapport de la période sur la longueur pour s'affranchir des effets de taille. On obtient en moyenne : $T_1/L \simeq (0, 59 \pm 0, 04)$ ps.nm⁻¹ pour **Au** et : $T_1/L \simeq (0, 63 \pm 0, 06)$ ps.nm⁻¹ pour **Au@SiO₂**, soit des résultats en accord avec de précédentes mesures en ensemble sur des bipyramide **Au** avec une large gamme de longueur : $T_1/L \simeq 0, 64$ ps.nm⁻¹ [105].

Concernant le 2^e mode, on obtient pour **Au** : $T_2/L = (0, 31 \pm 0, 02)$ ps.nm⁻¹ et pour **Au@SiO₂** : $T_2/L = (0, 28 \pm 0, 02)$ ps.nm⁻¹. Quand 3^e mode, s'agissant du mode de respiration, le rapport période sur diamètre est plus approprié et on obtient pour **Au** : $T_3/D = (0, 36 \pm 0, 05)$ ps.nm⁻¹ et pour **Au@SiO₂** : $T_3/D = (0, 37 \pm 0, 03)$ ps.nm⁻¹. Ainsi, l'encapsulation par la silice ne semble pas modifier singnificativement les périodes mesurées.

Les spectres d'excitation simulés de deux bipyramides libres, l'une nue et la seconde recouverte de silice sur une épaisseur de 20 nm (en supposant un contact parfait entre la bipyramide et la silice l'encapsulant), sont comparés dans la figure 4.16. On observe distinctement un décalage des modes correspondant aux périodes T_1 , T_2 et T_3 . La fi-

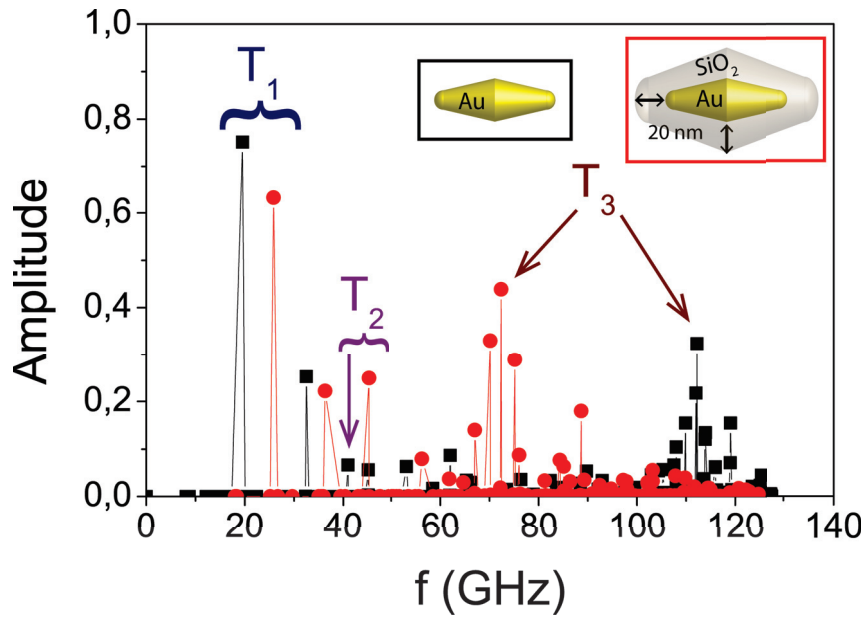


FIGURE 4.16 – Spectres d'excitation, calculés par éléments finis, d'une bipyramide d'or monocristalline de taille $L = 80$ nm, $D = 26$ nm et $r = 3$ nm, avec un grand axe dirigé selon la direction $[110]$ du cristal, nue (■) et recouverte d'une coquille de silice (●) d'épaisseur 20 nm (voir le schéma) dans le cas d'un contact parfait entre l'or et la silice. Les modes, correspondant aux périodes T_1 , T_2 et T_3 , sont indiqués.

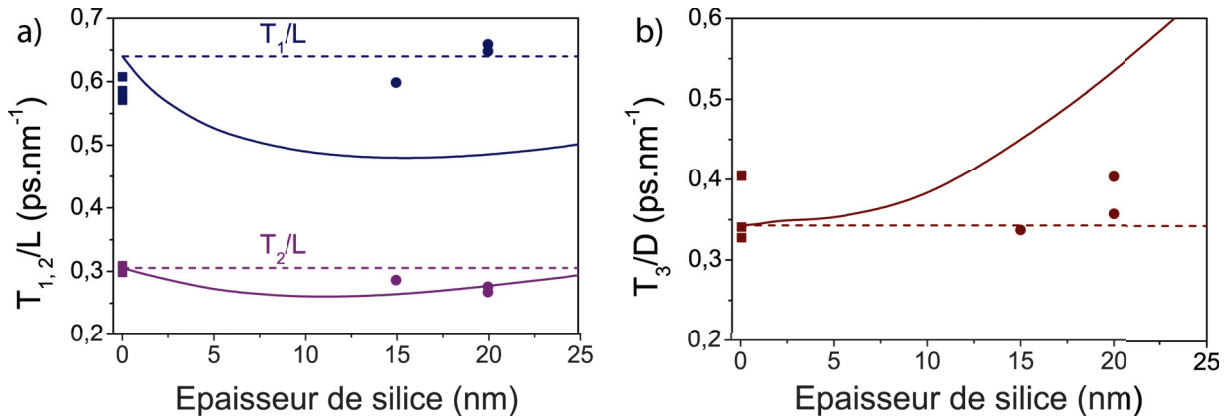


FIGURE 4.17 – a) Variations simulées des rapports T_1/L (—) et T_2/L (—) en fonction de l'épaisseur de la coquille silice dans le cas d'un contact parfait entre la bipyramide d'or et dans le cas d'une absence de contact (---, ---) b) Idem pour le rapport T_3/D . Les carrés (■, ■, ■) et les disques (●, ●, ●) correspondent respectivement aux périodes mesurées pour les bipyramides Au et $Au@SiO_2$.

gure 4.17 présentent les rapports T_1/L , T_2/L et T_3/D calculés en fonction de l'épaisseur de la couche de silice pour deux cas limites : un contact parfait (courbes continues) et un contact nul (droites en tirets) à l'interface or - silice. Ces rapports sont comparés aux mesures expérimentales des bipyramides nues et encapsulées. Les points expérimentaux sont en accord avec les simulations effectuées dans le cas d'une couronne mécaniquement isolée de cœur, mais pas avec celles supposant un contact parfait à l'interface or-silice. Nos expériences montrent donc que pour ce type de synthèse chimique le contact mécanique à l'interface or-silice est assez faible, à la différence de ce que l'on pourrait obtenir dans d'autres nano-objets hybrides métal-diélectriques [96].

4.3.2.b) Amortissements

La figure 4.18 rassemble les mesures du temps d'amortissement τ_1 du 1^{er} mode en fonction de la période T_1 des bipyramides Au (■), $Au@SiO_2$ (●) mesurées durant ma thèse ainsi que des bipyramides Au stabilisées au CTAB (◆) mesurées durant la thèse d'Anna Lombardi ; à titre de comparaison des mesures d'ensemble (□, ○), réalisées dans différents solvants, ont été ajoutés à la figure après avoir soustrait l'amortissement inhomogène (voir introduction) [92, 105]. Les droites correspondent à un facteur de qualité ($Q = \pi\tau/T$) constant.

Les larges distributions des mesures sont typiques des mesures en unique et sont probablement dues à des contacts mécaniques différents avec le substrat ainsi qu'à de possibles effets de forme de la bipyramide. Les bipyramides Au (et certaines $Au@CTAB$) ont un facteur de qualité maximum d'environ $Q_1 = \pi\tau_1/T_1 = 25$ (---). Cette valeur est plus faible que le facteur de qualité intrinsèque, correspondant aux contributions à l'amortissement autres que par transfert d'énergie acoustique vers le milieu extérieur, estimé pour une bipyramide par Chakraborty et al. ($Q_{1int} \sim 40$) [107]. On peut alors extraire la contribution de l'environnement (Q_{1env}) au facteur de qualité par [97] :

$$\frac{1}{Q_1} = \frac{1}{Q_{1env}} + \frac{1}{Q_{1int}}, \quad (4.9)$$

on obtient $Q_{1env} \simeq 67$. Les oscillations sont donc amorties avec une forte contribution de l'amortissement intrinsèque et dans une moindre mesure par le contact mécanique avec le substrat en silice (via les surfactants), entraînant la propagation d'ondes acoustiques dans

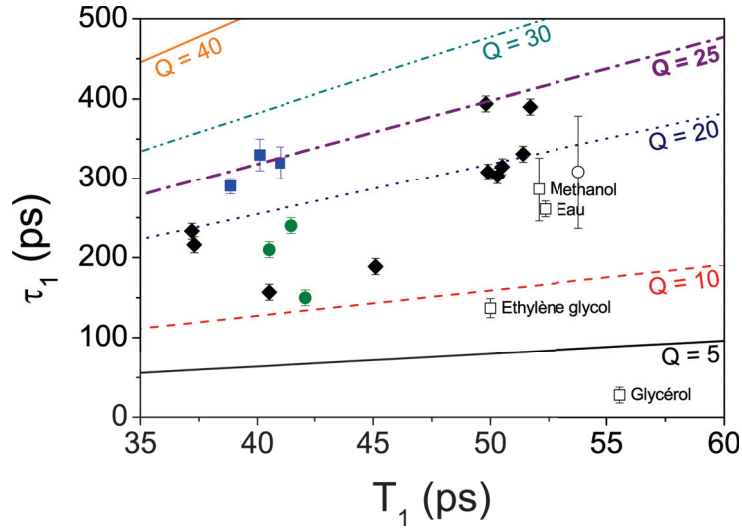


FIGURE 4.18 – Temps d'amortissement τ_1 du mode dominant en fonction de la période T_1 de bipyramides uniques pour différents échantillons : Au stabilisé au CTAB (\blacklozenge), Au stabilisé au PEG (\blacksquare) et $Au@SiO_2$ (\bullet). Les symboles (\square , \circ) désignent des mesures en ensemble réalisées dans différents solvants [92, 105]. Les différentes droites représentent les points à facteur de qualité $Q = \pi\tau/T$ constant.

le substrat. Les bipyramides $Au@SiO_2$ sont encore plus amorties ($Q_1 = 15$, $Q_{1env} = 24$), la contribution de l'environnement (coquille de silice et substrat) est, dans ce cas, dominante. En ne prenant pas en compte l'épaisseur de PEG, le désaccord en impédance acoustique entre l'or et la silice qui entoure complètement la nanoparticule lorsqu'elle est encapsulée, est de l'ordre de $Z_{SiO_2}/Z_{Au} \sim 0,3$ alors qu'entre l'or et l'air $Z_{air}/Z_{Au} \sim 10^{-5}$. Les ondes acoustiques peuvent donc se propager plus facilement dans la coquille de silice induisant une augmentation de l'amortissement. Notre analyse est confirmée par les différences d'amortissements du 2^e mode. Le 3^e mode est le plus difficile à détecter et à mesurer, d'où une grande incertitude sur son amortissement.

4.3.3 Refroidissement

La contribution du refroidissement des nanoparticules au signal pompe-sonde est extraite des signaux bruts (figure 4.14) après soustraction des oscillations et de la décroissance due aux interactions électron-phonon. Le résultat est présenté dans la figure 4.19 en échelle logarithmique pour BP1 et BP2. La décroissance est beaucoup plus lente pour

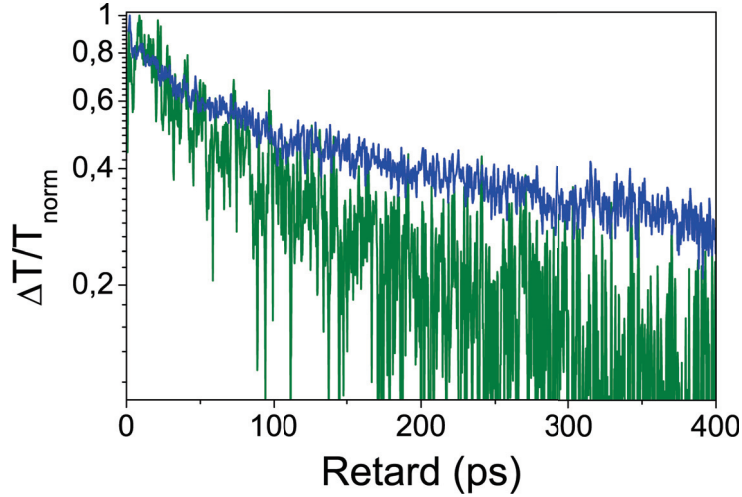


FIGURE 4.19 – Signal thermique de BP1 et BP2.

	Or	Silice	Air
Λ	317	1,4	$2,6 \cdot 10^{-2}$

TABLE 4.2 – Conductivité thermique Λ ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) de l'or, de la silice et de l'air

BP1 que pour BP2, indiquant un transfert thermique plus efficace vers le milieu extérieur pour la bipyramide encapsulée BP2.

Pour caractériser le transfert thermique, on définit la conductivité thermique, liée au vecteur densité de flux de chaleur \vec{j}_q et au gradient de température par :

$$\vec{j}_q = -\Lambda \vec{\nabla}(T) \quad (4.10)$$

La conductivité thermique traduit l'aptitude du milieu à diffuser la chaleur. Plus la conductivité thermique est grande, plus le milieu diffuse la chaleur et donc plus la température s'homogénéise rapidement dans le milieu. La table 4.2 rappelle la conductivité des milieux intervenant dans notre étude. L'or conduit très bien la chaleur à l'inverse de l'air. La conductivité de la silice étant supérieure à celle de l'air, le transfert thermique à travers la silice est favorisé, entraînant une diminution plus rapide de la température T_p de la bipyramide et donc du signal pompe-sonde dans le cas des bipyramides $Au@SiO_2$. En plus de la conductivité, des effets de résistance thermiques d'interfaces sont à prévoir [108, 109].

Comme pour les vibrations, l'analyse est limitée par les incertitudes sur le contact entre le substrat et la bipyramide et le rôle du surfactant PEG dans ce contact. On

peut cependant noter que la bipyramide BP1 qui refroidit le plus lentement est aussi celle qui oscille le plus longtemps. Une question très importante dans le domaine de la nano-acoustique et la thermique est en effet de savoir si et comment l'amortissement mécanique des oscillations peut être corrélé à la dynamique du refroidissement des nano-objets (impliquant l'ensemble de ses modes de vibrations).

4.4 Conclusions et perspectives

Les nanoparticules métalliques ont des modes de vibrations discrets se situant dans le domaine des fréquences gigahertz. Dans le cas de nano-objets allongés, l'étude des modes de vibrations de bipyramide unique a permis par la méthode de pompe-sonde la détection de trois modes. La comparaison avec des simulations FEM nous a permis de les identifier.

L'encapsulation par de la silice de la bipyramide ne modifie pas ou peu les périodes de vibration, par contre l'amortissement des oscillations des deux premiers modes augmente ainsi que le transfert thermique vers l'environnement.

Des études plus poussées sont nécessaires pour confirmer ces résultats en augmentant le nombre de bipyramides Au et $Au@SiO_2$ mesurées pour obtenir une plus grande statistique ou en variant l'épaisseur de la couche en silice. La comparaison avec des nano-objets encapsulés synthétisés par d'autres méthodes pourrait aussi apporter des informations sur la qualité du contact métal-silice.

Chapitre 5

Nano-objets uniques allongés : spectroscopie et cartographie d’extinction

5.1 Contexte et motivations des études réalisées

La photoexcitation de nano-objets allongés (nanofils ou nanopointes) joue un rôle crucial dans les expériences d’émission par effet de champ ou de sonde atomique tomographique. Dans cette première partie, nous décrivons ce type d’expériences ainsi que les informations utiles que peut apporter la SMS en vue de leur interprétation détaillée.

5.1.1 Émission par effet de champ

L’*émission par effet de champ* désigne une émission d’électrons à partir d’un matériau soumis à un fort champ électrique statique [110]. Cet effet a permis le développement de sources d’électrons, notamment pour l’imagerie électronique.

Les nanofils de semi-conducteur sont des sources prometteuses d’électrons par effet de champ grâce à leur efficacité d’émission. La soumission d’un nanofil à un champ électrique statique important entraîne un abaissement de la barrière de potentiel au niveau de sa surface, facilitant ainsi l’émission d’électrons. Les modalités temporelles de celle-ci peuvent être contrôlées de manière fine à l’aide d’impulsions lumineuses (on parle alors

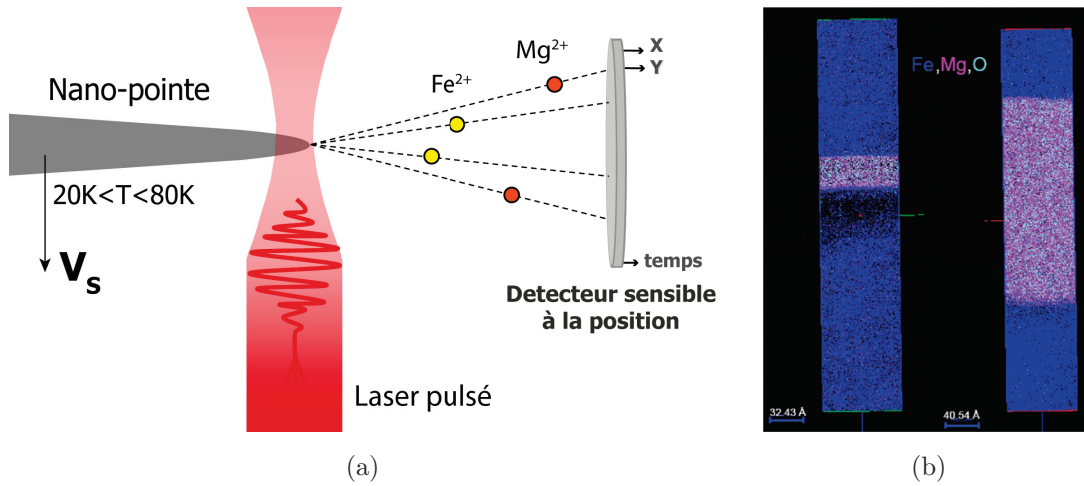


FIGURE 5.1 – (a) Schéma de principe d’une sonde atomique tomographique. Une nano-pointe refroidie et soumise à un potentiel électrique statique élevé V_S libère des ions après absorption d’une impulsion laser. Le temps de vol et la localisation de ceux-ci sont mesurés par un détecteur. (b) Reconstitution atomique en 3D de nanopointes en fer avec une couche d’oxyde de magnésium [114].

d’émission de champ photoassistée par laser) [111]. Le profil spatial de l’absorption de la lumière par le nanofil est dans ce cas un paramètre important pour comprendre les caractéristiques de l’émission d’électrons. La spectroscopie optique de nanofils est donc particulièrement utile dans ce domaine, mais a jusque là essentiellement été limitée à des mesures d’ensemble [112, 113].

5.1.2 Sonde atomique tomographique

La sonde atomique tomographique (SAT) est une technique d’imagerie à très haute résolution spatiale permettant de sonder la matière à l’échelle atomique en déterminant la composition ainsi que l’arrangement des atomes dans des échantillons préparés sous forme de nanopointes [115]. La nano-pointe est placée dans une enceinte à vide et refroidie à des températures $T = 20 - 80\text{ K}$. Un potentiel statique V_S important est appliqué à la pointe, induisant une diminution du travail de sortie des ions (figure 5.1a). Une impulsion laser permet de déclencher l’émission d’ions à partir de la pointe. Un capteur à localisation spatiale détecte l’instant et la position (X, Y) d’arrivée des ions. Le temps de vol permet

de déduire le rapport masse sur charge de l'ion incident et donc de l'identifier, alors que sa position d'arrivée est reliée à sa position initiale sur la pointe. Cette méthode d'imagerie destructive permet donc une reconstitution atomique 3D de la pointe via des algorithmes de reconstruction (figure 5.1b).

L'interprétation des mesures SAT de nanopointes métalliques est désormais bien maîtrisée. Par contre, le cas de nanopointes en matériau diélectrique ou semi-conducteur est plus délicat. En effet, certaines pointes diélectriques, bien qu'elles soient constituées d'un matériau non-absorbant, ont conduit à un fort signal en SAT. Ces résultats pourraient être la conséquence de l'effet du potentiel statique qui modifie la structure de bande à la surface du matériau le rendant absorbant [116]. Néanmoins, il serait intéressant d'évaluer la réponse optique de ces pointes par des mesures directes, locales et réalisées sans potentiel électrique.

De plus, des mesures SAT conduites à l'université de Rouen ont montré que certaines pointes se cassaient au cours de l'expérience. La figure 5.2a) montre l'exemple d'une nanopointe en silicium suite à une mesure SAT interrompue avant rupture. On observe la formation de cavités périodiquement espacées. Cela signifie que les ions sont émis préférentiellement à partir de ces zones, et non de l'apex de la pointe, ce qui induit une fragilisation de la pointe jusqu'à rupture de celle-ci. Des simulations optiques (figure 5.2b)) montrent que les positions de ces cavités sont corrélées à des zones de forte absorption. Cette analyse montre donc l'intérêt crucial qu'aurait la mesure directe du profil d'absorption le long de la pointe pour ce type d'expériences.

5.1.3 Motivations

Dans les expériences présentées précédemment, l'interaction entre les nano-objets allongés et le laser contrôlant l'émission d'électrons (pour l'émission de champ) ou d'ions (pour la SAT) joue un rôle majeur dans la compréhension des résultats. Cela nous a poussé à entreprendre, en collaboration avec des équipes de plusieurs laboratoires (Institut Lumière Matière à Lyon, Laboratoire de Physique des Nanostructures à Marcoussis et Groupe de Physique des Matériaux à Rouen), des expériences SMS afin de mesurer les propriétés optiques des nano-objets concernés (fils et pointes).

Dans un premier temps, nous présenterons des mesures quantitatives de l'extinction de

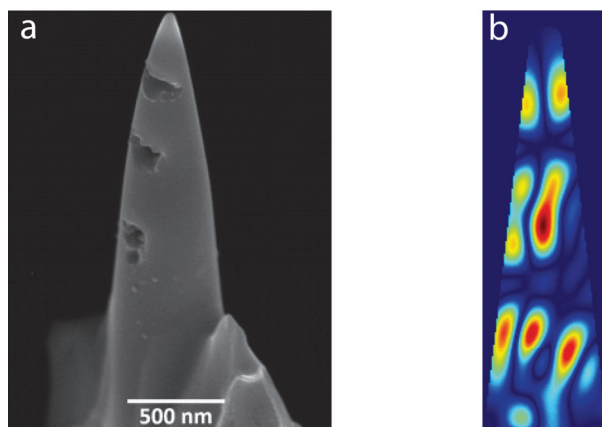


FIGURE 5.2 – a) Image MEB d’une pointe en silicium après SAT, mettant en évidence la présence de cavités. b) Simulation de l’absorption sur une pointe en silicium éclairée par une onde plane [117, 118].

nanofils uniques semi-conducteurs de différentes compositions, et nous les comparerons à des calculs analytiques basés sur une généralisation de la théorie de Mie pour des cylindres de longueur infinie. Ces mesures constitueront le point de départ pour des études sur les effets de couplage dans un système hybride composé d’un nanofil semi-conducteur et d’une nanoparticule d’or à son extrémité.

Nous présenterons ensuite les cartographies SMS de deux types de nanopointes coniques, l’une métallique et l’autre semi-conductrice. Ces études mettent notamment en évidence une forte modulation du signal d’extinction optique le long de la nanopointe semi-conductrice. Nous nous limiterons à une description phénoménologique des effets observés, ces expériences étant nettement plus délicates à interpréter quantitativement que celles réalisées sur des nano-objets de petite taille (cf chapitre 3). Une telle modélisation, non présentée ici, est actuellement en cours au sein de l’équipe.

5.2 Nanofils semi-conducteurs

5.2.1 Échantillons

Nous avons considéré trois types de nanofils semi-conducteurs, composés de silicium Si , de phosphure d’indium InP et d’oxyde de zinc ZnO . Tous ces nanofils ont été synthétisés par le mécanisme de croissance appelé vapeur-liquide-solide (figure 5.3) [119]. Dans

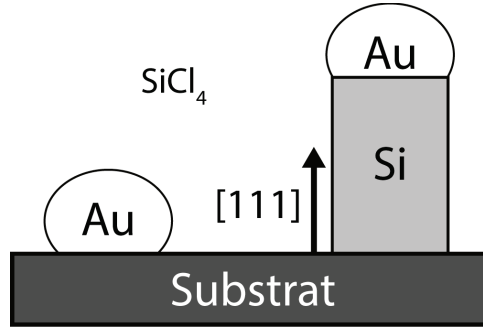


FIGURE 5.3 – Schéma représentant la croissance de nanofils de silicium par la méthode vapeur-liquide-solide. La croissance des nanofils est réalisée par l’apport d’un mélange gazeux de tétrachlorure de silicium $SiCl_4$ et catalysée par une nanoparticule d’or [119].

cette approche, la croissance s’effectue de manière monodirectionnelle entre une sphère d’or servant de catalyseur et un substrat de silicium. L’apport des composés (Si , Zn ,...) nécessaire à la croissance est réalisé à partir d’une vapeur de silane SiH_4 ou de tétrachlorure de silicium $SiCl_4$ pour les nanofils de silicium (méthode CVD de l’anglais *chemical vapor deposition*) ou par un jet moléculaire des composés vers le substrat pour les nanofils InP et ZnO (méthode MBE, de l’anglais *Molecular Beam Epitaxy*). Cette méthode de synthèse conduit à des nanofils de diamètre comparable à celui de la sphère d’or initiale, orientés verticalement sur le substrat (figure 2.15c), d’une longueur pouvant aller de quelques centaines de nanomètres à une dizaine de micromètres. Pour nos expériences SMS, ces nanofils sont transférés en solution puis déposés sur une grille MET en silice (cas du ZnO ou InP), ou fixés sur des pointes de tungstène par des techniques de nanomanipulation au MEB (cas du Si). Dans le deuxième cas, la nanomanipulation de nanofil par MEB offre l’intérêt de fournir des nanofils suspendus, avec donc un environnement homogène.

5.2.2 Calculs théoriques : cylindre infini

Les simulations par éléments finis (cf partie 2.4.2) sont actuellement limitées à des nanofils de faible longueur (qq μm) du fait des capacités de mémoire. En effet, en considérant un volume de calcul V de diamètre D (sphère S_3 de la figure 2.19), maillé par des éléments de taille $\delta = \lambda/10$, sa taille maximale correspondante à la limite de $N \simeq 10^5$

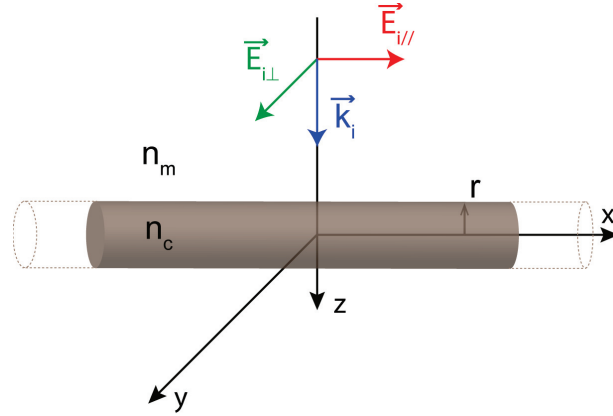


FIGURE 5.4 – Schéma représentant un cylindre infini parallèle à l'axe (Ox) de rayon r et d'indice de réfraction n_c dans un environnement d'indice de réfraction n_m . Il est éclairé par une onde plane se propageant selon l'axe (Oz) polarisée selon l'axe du cylindre ($\vec{E}_{i//}$) ou orthogonalement ($\vec{E}_{i\perp}$).

éléments (fixée par la mémoire de l'ordinateur de calcul) serait de :

$$V = \frac{1}{6}\pi D^3 \simeq N\delta^3 \quad \Rightarrow \quad D = \left(\frac{6}{\pi}N\right)^{\frac{1}{3}} \delta \simeq 3 \mu\text{m} \quad (5.1)$$

pour une longueur d'onde $\lambda = 500 \text{ nm}$. Cette valeur est plus petite que la longueur de certains nanofils mesurés ($L \simeq 1,5 - 10 \mu\text{m}$).

La réponse optique de fils très longs peut néanmoins être décrite de manière analytique en les assimilant à des cylindres de longueur infinie. La grandeur pertinente mesurable est alors la section efficace d'extinction linéique σ_{ext}^L (unité nm).

En généralisant la théorie de Mie pour des géométries cylindriques, on peut calculer les sections efficaces linéaires d'absorption, de diffusion et d'extinction pour un cylindre infini de rayon $r = \phi/2$, d'indice de réfraction n_c dans un environnement d'indice n_m , et éclairé par une onde plane progressive orthogonale au cylindre (figure 5.4). Pour cette géométrie, la résolution de l'équation de Helmholtz est réalisée par un développement utilisant les fonctions de Bessel de première (J_n) et deuxième espèce (Y_n). On obtient alors, pour une polarisation parallèle à l'axe du cylindre ($\vec{E}_{i//}$, figure 5.4) [8] :

$$\sigma_{ext//}^L = \frac{4r}{u} \text{Re} \left[b_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} b_n \right], \quad (5.2)$$

$$\sigma_{diff//}^L = \frac{4r}{u} \left[|b_0|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} |b_n|^2 \right], \quad \sigma_{abs//}^L = \sigma_{ext//}^L - \sigma_{diff//}^L \quad (5.3)$$

et pour une polarisation orthogonale au cylindre ($\vec{E}_{i\perp}$) :

$$\sigma_{ext\perp}^L = \frac{4r}{u} Re \left[a_0 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} a_n \right], \quad (5.4)$$

$$\sigma_{diff\perp}^L = \frac{4r}{u} \left[|a_0|^2 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} |a_n|^2 \right], \quad \sigma_{abs\perp}^L = \sigma_{ext\perp}^L - \sigma_{diff\perp}^L \quad (5.5)$$

où :

$$a_n = \frac{m J'_n(u) J_n(mu) - J_n(u) J'_n(mu)}{m J_n(mu) H_n^{(1)'}(u) - J'_n(mu) H_n^{(1)}(u)} \text{ et } b_n = \frac{J_n(mu) J'_n(u) - m J'_n(mu) J_n(u)}{J_n(mu) H_n^{(1)'}(u) - m J'_n(mu) H_n^{(1)}(u)}$$

avec $H_n^{(1)} = J_n + iY_n$ est la fonction de Hankel de première espèce, $u = kr$, $m = \frac{n_c}{n_m}$
 et $k = n_m \frac{2\pi}{\lambda}$

Les résultats font apparaître une somme infinie sur l'ensemble des modes multipolaires. En pratique, nos calculs ont été réalisés jusqu'au terme $n = 50$ après des études initiales de convergence. Ce modèle a été utilisé en combinaison avec l'indice de réfraction n_c des semi-conducteurs massifs. Nous n'avons pas inclu ici les effets de confinement quantique, qui sont négligeables pour les diamètres des nanofils mesurés ($\phi = 2r > 10$ nm) [120, 121].

Dans le régime quasi-statique ($u \ll 1$ soit $r/\lambda \ll 1$), la réponse optique se résume à celle du mode dipolaire. Les sections efficaces linéaires sont alors, pour la polarisation parallèle :

$$\sigma_{ext//}^L \simeq \sigma_{abs//}^L \underset{\frac{r}{\lambda} \rightarrow 0}{\sim} 2\pi^2 \frac{\epsilon_2}{n_m} \frac{r^2}{\lambda}, \quad \sigma_{diff//}^L \underset{\frac{r}{\lambda} \rightarrow 0}{\sim} \frac{8\pi^5}{n_m} |\epsilon - \epsilon_m|^2 \left(\frac{r}{\lambda} \right)^3 r \quad (5.6)$$

et pour la polarisation orthogonale :

$$\sigma_{ext\perp}^L \simeq \sigma_{abs\perp}^L \underset{\frac{r}{\lambda} \rightarrow 0}{\sim} 8\pi^2 \frac{\epsilon_2 \epsilon_m^{3/2}}{|\epsilon + \epsilon_m|^2} \frac{r^2}{\lambda}, \quad \sigma_{diff\perp}^L \underset{\frac{r}{\lambda} \rightarrow 0}{\sim} 4\pi^5 \left| \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + \epsilon_m} \right|^2 \left(\frac{r}{\lambda} \right)^3 r \quad (5.7)$$

avec les permittivités relatives $\epsilon_m = n_m^2$ et $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = n_c^2$.

Contrairement à la polarisation parallèle, l'absorption selon la polarisation orthogonale présente un facteur au dénominateur $|\epsilon + \epsilon_m|^2$ qui provient du confinement diélectrique. Ce facteur est similaire à celui intervenant dans les sections efficaces des sphères (équation 1.21).

5.2.3 Spectroscopie par modulation spatiale de nanofils

La longueur L des fils étant plus grande que la taille du faisceau, les considérations de la partie 2.2.1 applicables à une particule ponctuelle ne sont plus valables. En effet,

le faisceau n'éclairant pas l'ensemble du nano-objet, on ne mesure plus sa section efficace totale d'extinction σ_{ext} .

La grandeur pertinente est ici la section efficace d'extinction linéique, $\sigma_{ext}^L = \sigma_{ext}/L$, définie dans le cas d'un faisceau de taille finie comme $d(\Delta P)(x, y) = \sigma_{ext}^L I(x, y) dl$, avec $d(\Delta P)(x, y)$ la puissance atténuée par une portion de longueur dl du nanofil. Cette définition repose sur une définition locale d'une section efficace linéique moyenne sur la taille du faisceau.

En supposant un fil fin (diamètre petit par rapport à la taille du faisceau), de longueur L selon l'axe (Ox) et centré en (x_0, y_0) , l'atténuation de puissance du faisceau incident devient :

$$\Delta P(x_0, y_0) = \int_{-L/2}^{L/2} \sigma_{ext}^L I(x - x_0, y_0) dx \quad (5.8)$$

Pour une vibration selon (Oy) orthogonale à l'axe du fil, la composante à $2f$ de $\Delta P(x_0, y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft))$ est calculable analytiquement pour $x_0 = y_0 = 0$, centre du faisceau gaussien :

$$\left. \frac{\Delta T}{T} \right|_{2f} (0, 0) = \sigma_{ext}^L \frac{\sqrt{2\pi}}{w} e^{-\frac{\delta_y^2}{w^2}} I_1 \left(\frac{\delta_y^2}{w^2} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{L}{\sqrt{2}w} \right) = \sigma_{ext}^L \cdot R_{2f}^L(\delta_y, w, L) \quad (5.9)$$

avec la fonction erreur $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$, δ_y l'amplitude d'oscillation et w la largeur du faisceau (partie 2.2.2.b)). La longueur du nanofil étant mesurée par MET ou MEB, le paramètre R_{2f}^L est complètement connu, permettant ainsi une mesure quantitative de σ_{ext}^L à partir d'une mesure d'extinction par modulation spatiale $|\Delta T/T|_{2f}$ au centre du nanofil.

5.2.4 Images SMS et spectres d'extinction de nanofils semi-conducteurs

Les premiers spectres d'extinction de nanofils semi-conducteurs uniques ont été récemment réalisés par une équipe américaine en utilisant la technique de modulation spatiale [122]. Les mesures ont été effectuées sur des nanofils de sélénure de cadmium ($CdSe$) de faible diamètre (< 10 nm) pour mettre en évidence les contributions excitoniques. Notre étude porte ici sur la caractérisation de nanofils de différentes compositions, ainsi que des hybrides métal - semi-conducteurs.

5.2.4.a) Nanofil en silicium

L'étude de nanofils en silicium (gap du semi-conducteur massif : $E_{gap} = 1,12 \text{ eV}$) a été réalisée en collaboration avec l'équipe Physique des Nanostructures et Emission de Champ (ILM, S. Purcell et et A. Derouet) [123]. La nanomanipulation des nanofils a été réalisée au sein de la plateforme Nanofils et Nanotubes Lyonnaise (P. Vincent). L'image par MEB d'un nanofil en silicium de longueur $L = 12 \mu\text{m}$ et de diamètre $\phi = 64 \text{ nm}$ est présentée à la figure 5.5a. La pointe en tungstène tenant le fil est fixée dans notre montage SMS et un balayage centré autour du fil dans le cas d'une polarisation circulaire donne le signal SMS présenté à la figure 5.5b. On retrouve un signal avec trois maxima pour le profil selon l'axe de vibration (axe (Oy_0)) similaire à celui observé pour les nano-objets de petite taille (figure 2.3). Le signal SMS (●) le long du nanofil diminue en se rapprochant de l'extrémité libre (figure 5.5c). Cette diminution est corrélée à une diminution du diamètre ϕ (■) le long du fil. Le pic observé à $x_0 = 1,5 \mu\text{m}$ est dû à la pointe en tungstène.

Une rotation de la direction de polarisation rectiligne de l'onde incidente est réalisée pour mesurer le signal SMS au niveau du maximum central (dans la zone entourée en rouge de la figure 5.5a) en fonction de l'angle de polarisation θ (figure 5.6a). Le signal est maximal quand la polarisation rectiligne est parallèle à la direction du nanofil (ici $\theta = 0^\circ$). Par ailleurs, le taux de polarisation de la réponse optique du nanofil est de $\tau_p = (\sigma_{ext//} - \sigma_{ext\perp}) / (\sigma_{ext//} + \sigma_{ext\perp}) \simeq 94\%$ à $\lambda = 410 \text{ nm}$. Ce contraste peut être comparé à celui prédit par la théorie de Mie en utilisant les formules 5.6 et 5.7. On obtient [124] :

$$\tau_{p,th} = \frac{\sigma_{ext//} - \sigma_{ext\perp}}{\sigma_{ext//} + \sigma_{ext\perp}} = \frac{|\epsilon(\omega) + \epsilon_m|^2 - 4\epsilon_m^2}{|\epsilon(\omega) + \epsilon_m|^2 + 4\epsilon_m^2} \simeq 98\% \quad (5.10)$$

pour $\epsilon_m = n_m^2 = 1,3^2$ (voir ci-dessous), soit une quantité en accord avec l'expérience.

Deux spectres sont ensuite mesurés dans la zone centrale (entourée en rouge, figure 5.5a), l'un pour la polarisation parallèle ($\vec{E}_{i//}$, $\theta = 0^\circ$) et l'autre pour la polarisation perpendiculaire ($\vec{E}_{i\perp}$, $\theta = 90^\circ$). Ils sont présentés figure 5.7. Ces spectres sont ajustés par les formules (5.2) et (5.4), justifiées par le fait que $L = 12 \mu\text{m} \gg d_0$ (taille du faisceau) en prenant en compte les indices de réfraction du silicium [5] et avec comme variable le diamètre $\phi = 2r$ et l'indice de réfraction de l'environnement n_m . On obtient un bon accord pour $\phi = 44 \text{ nm}$, ce qui est inférieur à la valeur $\phi = 64 \text{ nm}$ mesurée en MEB. Cette différence peut cependant s'expliquer par une oxydation en surface du silicium en

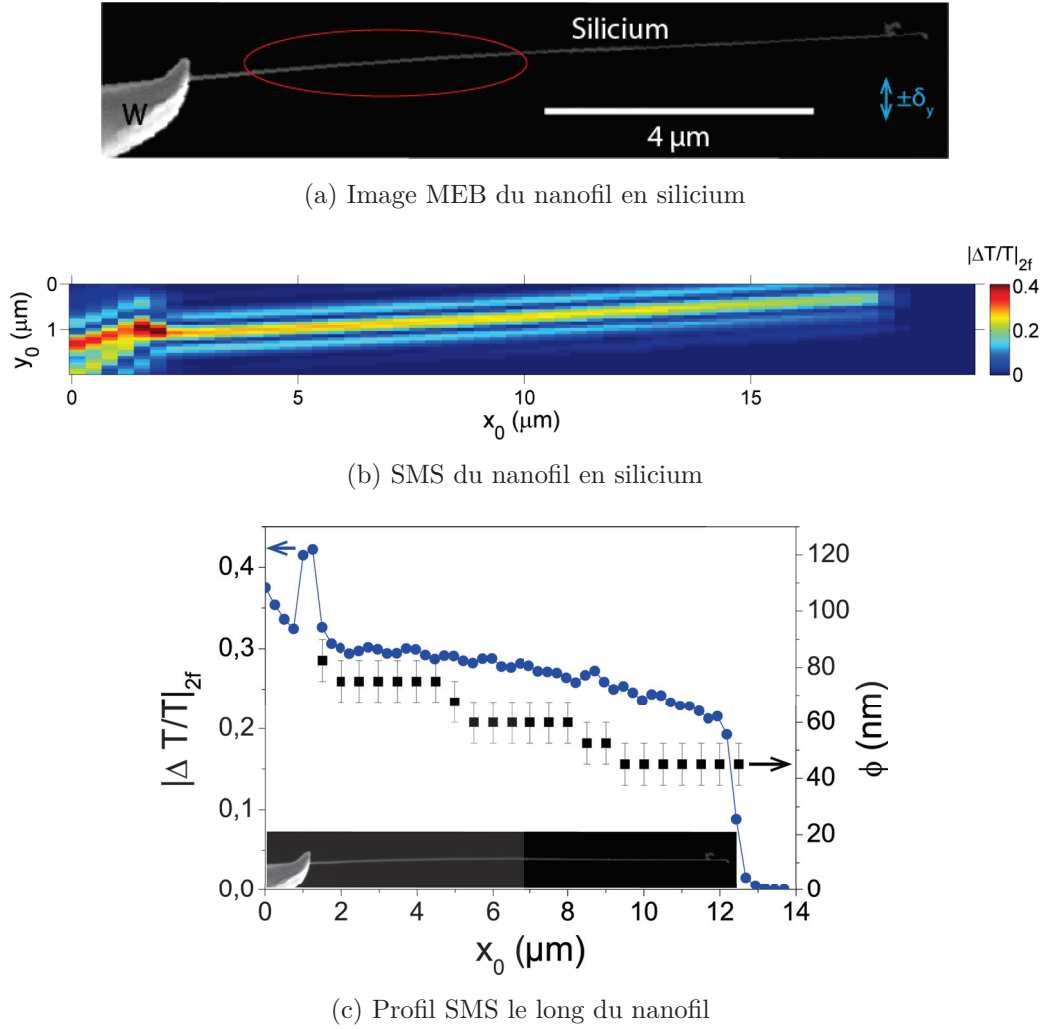


FIGURE 5.5 – (a) Image MEB du nanofil en silicium attaché à une pointe en tungstène (W). La zone entourée correspond à la zone utilisée pour mesurer les spectres $\sigma_{ext}^L(\lambda)$. La double flèche correspond à la direction de vibration d'amplitude $\delta_y = 325$ nm pour la SMS. (b) Image SMS du même nanofil éclairé à la longueur d'onde $\lambda = 410$ nm et avec une polarisation circulaire. (c) Profil (●) le long du nanofil du signal $|\Delta T/T|_{2f}$ et corrélation avec l'image MEB du nanofil d'où est extrait le diamètre ϕ (■) en fonction de la position .

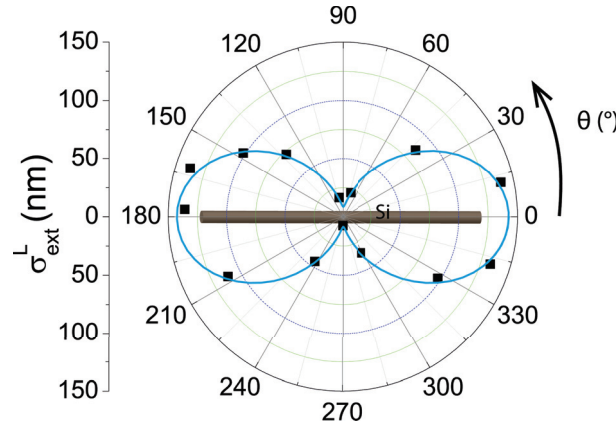


FIGURE 5.6 – $\sigma_{ext}^L(\theta)$ (■) à la longueur d'onde $\lambda = 410$ nm en fonction de l'angle de polarisation θ et ajustement (—) par une sinusoïde de période 180° .

silice, sur une épaisseur $e = (64 - 44)/2 = 10$ nm, en accord avec de précédentes mesures MET [125]. La valeur estimée de l'indice de l'environnement, $n_m = 1,3$, correspond bien à un indice moyen entre l'indice de la silice ($n_{SiO_2} = 1,45$) entourant le nanofil de silicium et l'indice de l'air ($n_{air} = 1$).

Les ajustements permettent d'estimer, pour les deux angles de polarisation, les contributions de la diffusion et de l'absorption dans la réponse optique grâce aux formules (5.3) et (5.5). Contrairement aux particules métalliques (or ou argent) sphériques de même diamètre, la diffusion dans la partie visible du spectre domine ici la réponse optique à ces petites tailles, l'absorption devenant importante pour $\lambda < 400$ nm, ce qui correspond au gap direct du silicium (3,4 eV soit $\lambda = 365$ nm).

5.2.4.b) Nanofil en phosphore d'indium

Des caractérisations optiques sur des nanofils uniques de phosphore d'indium (gap du massif : $E_{gap} = 1,344$ eV) se limitent actuellement à la photoluminescence de ceux-ci [126]. Nous avons ici mesuré quantitativement le spectre d'extinction d'un nanofil en phosphore d'indium synthétisé par l'équipe de J.-C. Harmand (LPN, Marcoussis) déposé sur une grille en silice. Dans ce cas, le milieu environnant n'est plus homogène. Le nanofil, imagé dans la figure 5.8a, a une longueur $L = 2,5 \mu\text{m}$ et un diamètre non uniforme de valeur moyenne $\phi = 2r = 27 \pm 8$ nm (entre 36 nm au centre et 12 nm aux pointes). Quand à la sphère d'or, son diamètre est de 12 nm.

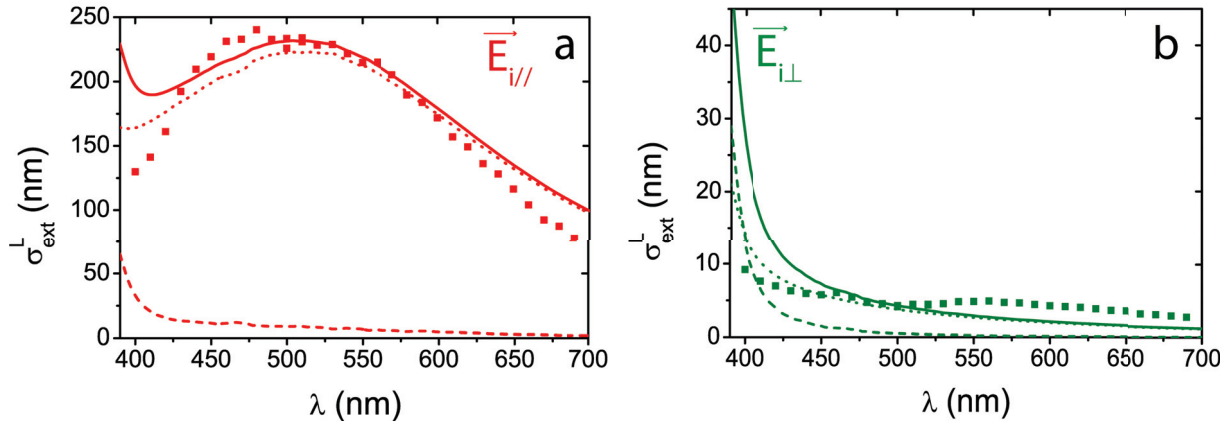
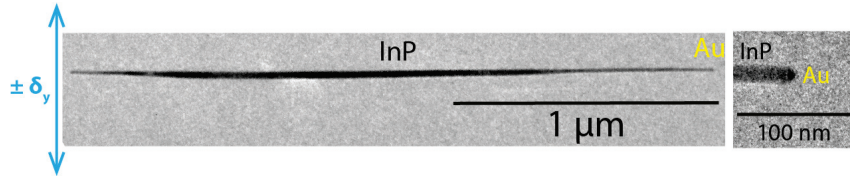


FIGURE 5.7 – a) Spectre d'extinction (\blacksquare) mesuré pour une polarisation parallèle ($\vec{E}_{i//}$, $\theta = 0^\circ$) au nanofil en silicium. Les mesures sont ajustées par la formule (5.2) (—) avec $\phi = 2r = 43,6$ nm et $n_m = 1,3$. Les contributions de diffusion (\cdots) et d'absorption (---) sont également tracées grâce aux formules (5.3). b) Spectre (\blacksquare) mesuré pour la polarisation perpendiculaire ($\vec{E}_{i\perp}$, $\theta = 90^\circ$) et ajusté par la formule (5.4) (—) avec les mêmes paramètres que pour (a). Les contributions de diffusion (\cdots) et d'absorption (---) sont également tracées grâce aux formules (5.5).

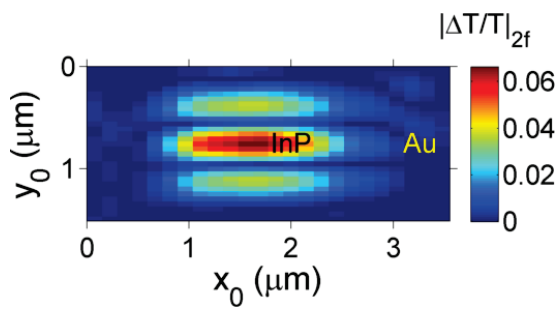
Le profil du signal $|\Delta T/T|_{2f}$ (\bullet) le long du fil présente des variations en amplitude qui sont bien corrélées aux variations du diamètre ϕ (\blacksquare) le long du nanofil (figure 5.8c).

Une étude en polarisation du nanofil (figure 5.9) donne un taux de polarisation de $\tau_p \simeq 99\%$ à $\lambda = 400$ nm, à comparer à la valeur théorique $\tau_{p,th} \simeq 98\%$ (équation 5.10) avec $\epsilon_m = 1,1^2$ (valeur obtenue ci-dessous), soit un très bon accord (erreur relative de 2%).

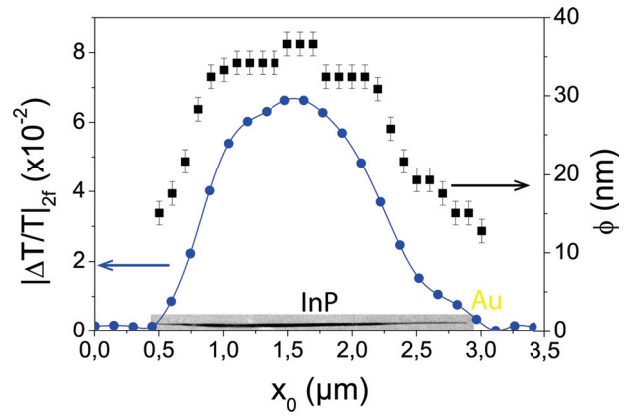
Les spectres d'extinction mesurés au centre du nanofil pour une polarisation parallèle et perpendiculaire au nanofil sont présentés respectivement dans les figures 5.10a et 5.10b. L'ajustement pour la polarisation parallèle par la formule (5.2) est réalisé en utilisant les indices de réfraction du phosphore d'indium [5] avec les paramètres $\phi = 2r = 27$ nm et $n_m = 1,1$. Les paramètres obtenus sont en accord avec la géométrie de l'objet pour ϕ et la présence de la membrane en silice ($n_{SiO_2} = 1,45$) qui induit une augmentation de l'indice de l'environnement n_m [41]. Alors que pour la polarisation parallèle l'amplitude et la forme du spectre sont relativement en accord avec les prédictions théoriques pour un fil infini en milieu homogène, pour la polarisation orthogonale, les mesures s'écartent



(a) Images MET du nanofil en phosphure d'indium



(b) SMS du nanofil en silicium



(c) Profil SMS le long du nanofil

FIGURE 5.8 – (a) Images MET du nanofil en phosphure d'indium déposé sur grille en silice et zoom sur son extrémité où une nanoparticule d'or est présente. La double flèche correspond à la modulation de la position pour la SMS. (b) Signal SMS provenant du même nanofil éclairé à la longueur d'onde $\lambda = 560$ nm et avec une polarisation parallèle à l'axe du nanofil. La position de la particule d'or est indiquée par **Au**. (c) Profil (\bullet) du signal $|\Delta T/T|_{2f}$ et diamètre ϕ (\blacksquare) le long du nanofil avec en encart l'image MET du nanofil.

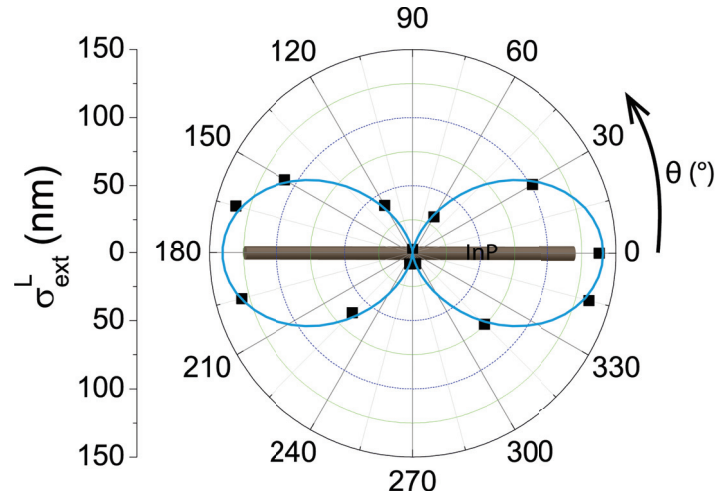


FIGURE 5.9 – $\sigma_{ext}^L(\theta)$ (■) à la longueur d'onde $\lambda = 400$ nm en fonction de l'angle de polarisation θ et ajustement (—) par une sinusoïde de période 180° .

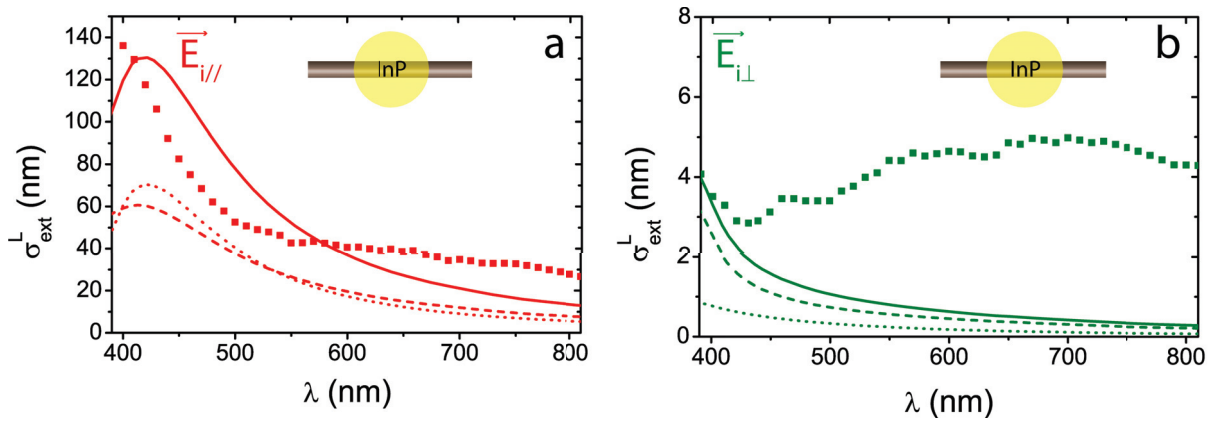


FIGURE 5.10 – a) Spectre d'extinction (■) mesuré au centre du nanofil de phosphore d'indium (cf encart) pour une polarisation parallèle ($\vec{E}_{i//}$, $\theta = 0^\circ$) au nanofil. Les mesures sont ajustées par la formule (5.2) (—) avec $\phi = 2r = 27$ nm et $n_m = 1,1$. Les contributions de diffusion (.....) et d'absorption (---) sont également tracées grâce aux formules (5.3). b) Spectre (■) mesuré au centre du nanofil de phosphore d'indium (cf encart) pour la polarisation perpendiculaire ($\vec{E}_{i\perp}$, $\theta = 90^\circ$) et ajusté par la formule (5.4) (—) avec les mêmes paramètres que pour (a). Les contributions de la diffusion (.....) et de l'absorption (---) sont également tracées grâce aux formules (5.5).

sensiblement de cette théorie. Cette différence pourrait s'expliquer pour différentes raisons, comme la présence d'impuretés dans le fil qui pourraient avoir été piégées durant la synthèse, ou l'endommagement du fil par les électrons de la MET (réalisée avant les mesures optiques pour repérer le nanofil). Par rapport à la réponse en polarisation parallèle, la réponse optique en polarisation orthogonale pourrait être plus affectée par ces effets à cause de la faible valeur absolue de l'extinction. Une raison plus fondamentale, à l'origine de cette réponse en polarisation orthogonale, pourrait être due à l'interaction avec le substrat (non incluse dans les simulations), comme observé pour des nanotubes de carbone suspendus ou déposés [127]. En effet, dans ce cas, la présence du substrat modifie la composante transverse du champ électromagnétique local dans le fil (alors que la composante longitudinale, continue aux interfaces, n'est pas affectée) [127].

5.2.4.c) Nanofil en oxyde de zinc

Le dernier type de nanofil mesuré est composé d'oxyde de zinc (ZnO) (gap du massif : $E_{gap} = 3,3 \text{ eV}$), de longueur $L = 1,4 \mu\text{m}$ et de diamètre constant $\phi = 2r = 100 \text{ nm}$, avec à une de ses extrémités une particule d'or de section elliptique d'axes $a = 77 \text{ nm}$ par $b = 55 \text{ nm}$ (figure 5.11a). L'image SMS ainsi que le profil SMS le long du nanofil sont présentés dans les figures 5.11b et 5.11c pour $\lambda = 520 \text{ nm}$. On remarque la présence d'un plateau entre $x = 0,75$ et $1,5 \mu\text{m}$, car le diamètre est uniforme, et d'une bosse vers $x = 1,75 \mu\text{m}$ due à la réponse résonante de la particule d'or (l'autre extrémité libre ne présentant pas une telle caractéristique).

Une étude en polarisation du nanofil (figure 5.12) montre un taux de polarisation $\tau_p \simeq 70\%$ à $\lambda = 400 \text{ nm}$, en bon accord avec la valeur calculée avec $\epsilon_m = 1,2^2$ (voir ci-dessous), $\tau_{p,th} \simeq 76\%$ (équation (5.10)).

Les spectres mesurés dans la zone centrale (entourée en marron dans la figure 5.11a) du nanofil en oxyde de zinc sont réalisés pour les deux polarisations parallèle et orthogonale à l'axe du nanofil (figure 5.13). Les ajustements par les formules (5.2) et (5.4) sont également proposés en utilisant les indices de réfraction de l'oxyde de zinc [128] avec les paramètres $\phi = 100 \text{ nm}$ et $n_m = 1,2$. De même que pour le nanofil en silicium, on obtient un bon accord pour la polarisation parallèle entre l'ajustement et les mesures et un accord moyen pour la polarisation orthogonale.

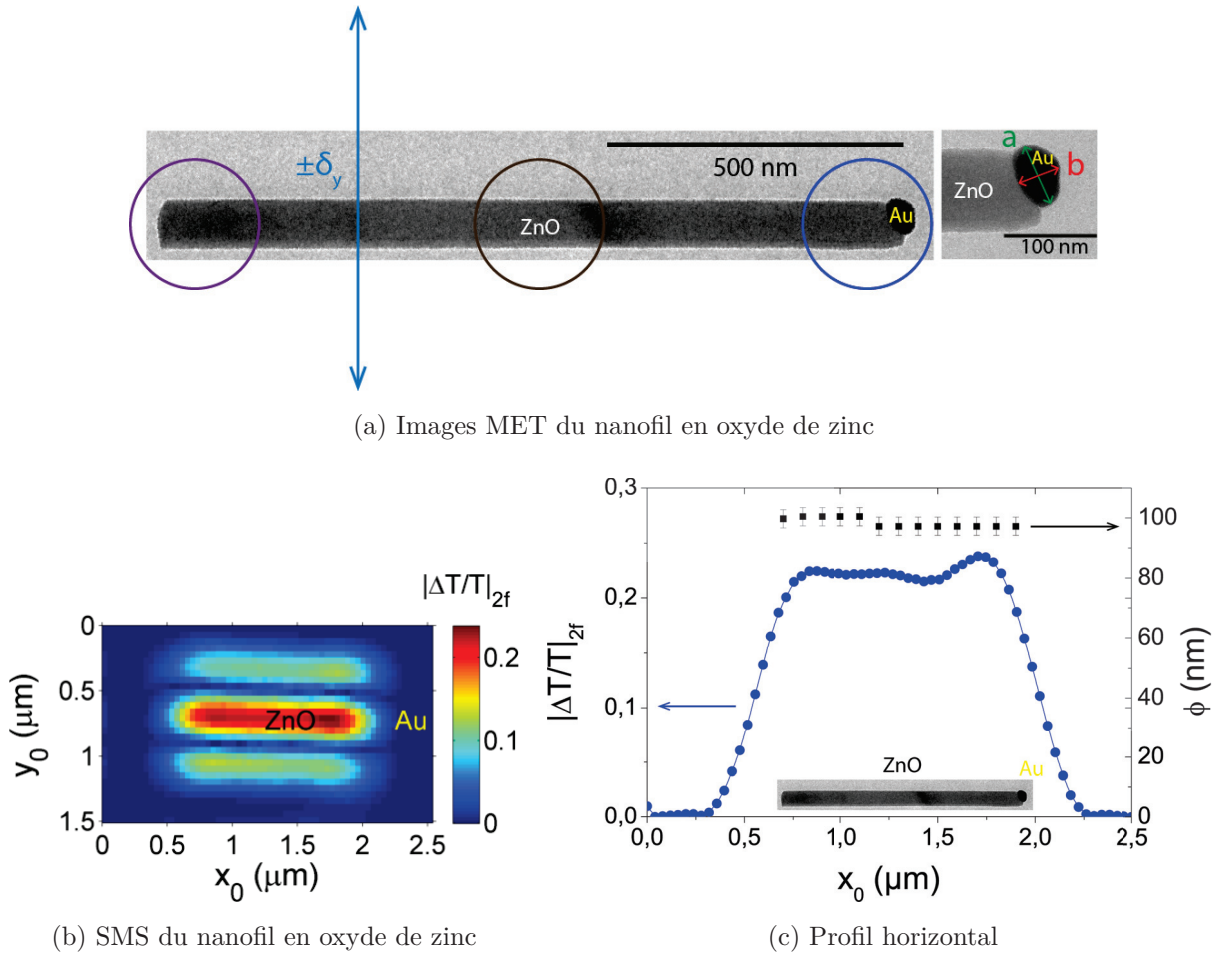


FIGURE 5.11 – (a) Images MET du nanofil en oxyde de zinc déposé sur grille en silice en entier et zoom sur la nanoparticule d'or (elliptique de dimensions $a = 77$ nm et $b = 55$ nm). Trois zones sont entourées : la zone centrale (cercle marron), utilisée pour effectuer le spectre du nanofil, et les deux extrémités : celle de l'or (cercle bleu) et celle libre (cercle violet), qui ont servi pour étudier l'interaction entre la particule d'or et le nanofil. La double flèche correspond à la direction de vibration, d'amplitude δ_y pour la SMS. (b) Signal SMS provenant du même nanofil pour $\delta_y = 325$ nm éclairé à la longueur d'onde $\lambda = 520$ nm et avec une polarisation parallèle à l'axe du nanofil. La position de la particule d'or est indiquée par Au. (c) Profil du signal $|\Delta T/T|_{2f}$ (●) et diamètre ϕ (■) le long du nanofil avec en encart l'image MET du nanofil.

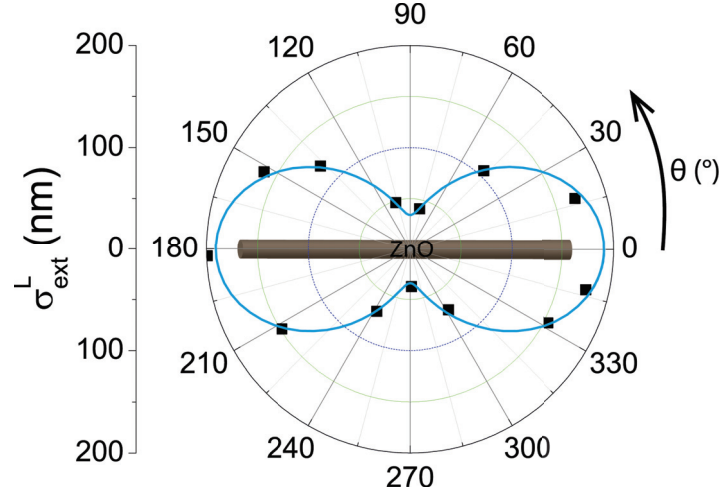


FIGURE 5.12 – $\sigma_{ext}^L(\theta)$ (■) à la longueur d'onde $\lambda = 400$ nm en fonction de l'angle de polarisation θ et ajustement (—) par une sinusoïde de période 180° .

Les estimations des contributions de l'absorption et de la diffusion dans l'extinction sont également présentées. La diffusion domine la réponse optique et l'absorption est quasi-nulle pour les longueurs d'onde du visible car l'absorption d'un photon n'est efficace que pour des photons d'énergie supérieur au gap E_{gap} , soit en longueur d'onde $\lambda_{gap} = hc/E_{gap} = 376$ nm.

5.2.5 Interaction entre un nanofil et une particule d'or

Ces caractérisations optiques de nanofils uniques nous ont servi de point de départ pour analyser des systèmes hybrides en interaction, de type métal - semi-conducteur. En particulier, le dernier nano-objet nous a permis d'étudier l'interaction entre la sphère d'or servant à la croissance et le nanofil en oxyde de zinc. Des études d'ensemble ont déjà mis en évidence une interaction entre un nanofil de *CdS* et une particule d'or [129]. Notre étude, réalisée ici sur un nano-objet unique, permet une compréhension plus détaillée et quantitative de cette interaction. La réponse optique est mesurée par SMS aux deux extrémités du nanofil : celle où figure la particule d'or (cercle bleu de la figure 5.11a) et celle libre (cercle violet) pour deux polarisations, parallèle et perpendiculaire à l'axe du nanofil. Les mesures sont rassemblées dans la figure 5.14a. En comparant les spectres d'extinction des extrémités or et libre, on observe un rebond vers $\lambda \simeq 580$ nm pour l'extrémité en or, pour chacune des polarisations (flèches rouge et verte, figure 5.14a). La figure 5.14b rassemble la diffé-

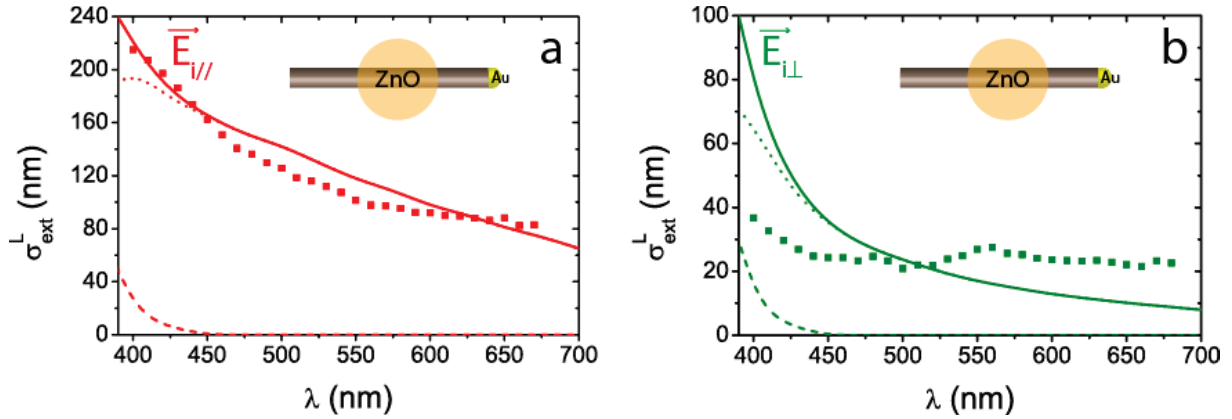


FIGURE 5.13 – a) Spectre d'extinction (■) mesuré au centre du nanofil de ZnO pour une polarisation parallèle ($\vec{E}_{i//}$, $\theta = 0^\circ$) à son axe. Les mesures sont ajustées par la formule (5.2) (—) avec $\phi = 2r = 100$ nm et $n_m = 1,1$. Les sections efficaces liées à la diffusion (⋯) et à l'absorption (---) sont également tracées grâce aux formules (5.3). b) Spectre (■) mesuré pour la polarisation perpendiculaire ($\vec{E}_{i\perp}$, $\theta = 90^\circ$) et ajusté par la formule (5.4) (—) avec les mêmes paramètres que pour (a). Les contributions de la diffusion (⋯) et de l'absorption (---) sont également tracées grâce aux formules (5.5).

rence des mesures optiques entre les deux extrémités, $|\Delta T/T|_{2f,Au} - |\Delta T/T|_{2f,SC}$, pour les deux polarisations, permettant ainsi de s'affranchir de la réponse diffusive du nanofil. Les spectres résiduels mettent en évidence des résonances quasi-lorentziennes, associées à la RPS de la nanoparticule d'or. Des ajustements lorentziens (formule (3.1)) permettent d'extraire l'amplitude et la position de la résonance pour les deux polarisations. Pour la polarisation parallèle et respectivement orthogonale au nanofil, la résonance plasmon est située à $\lambda_{R//} = 575$ nm et $\lambda_{R\perp} = 585$ nm. Par ailleurs, l'amplitude de la résonance pour la polarisation parallèle est le double de celle orthogonale.

Pour comprendre l'effet d'interaction entre la particule d'or et le nanofil en ZnO, une simulation par éléments finis a été réalisée. Tout d'abord, en considérant une nanoparticule d'or de forme sphérique de diamètre $\phi = 50$ nm attachée à un nanofil de longueur $L = 175$ nm. Les spectres d'extinction de la nanoparticule d'or pour les polarisations parallèle et orthogonale au nanofil sont calculés et présentés dans la figure 5.15. On remarque que la RPS pour la polarisation parallèle est décalée vers le rouge de $\Delta\lambda_R \simeq 20$ nm par rapport à la polarisation orthogonale et avec une amplitude double. En effet, en polarisation parallèle au nanofil, la RPS qui correspond à une oscillation collective des électrons du métal induite

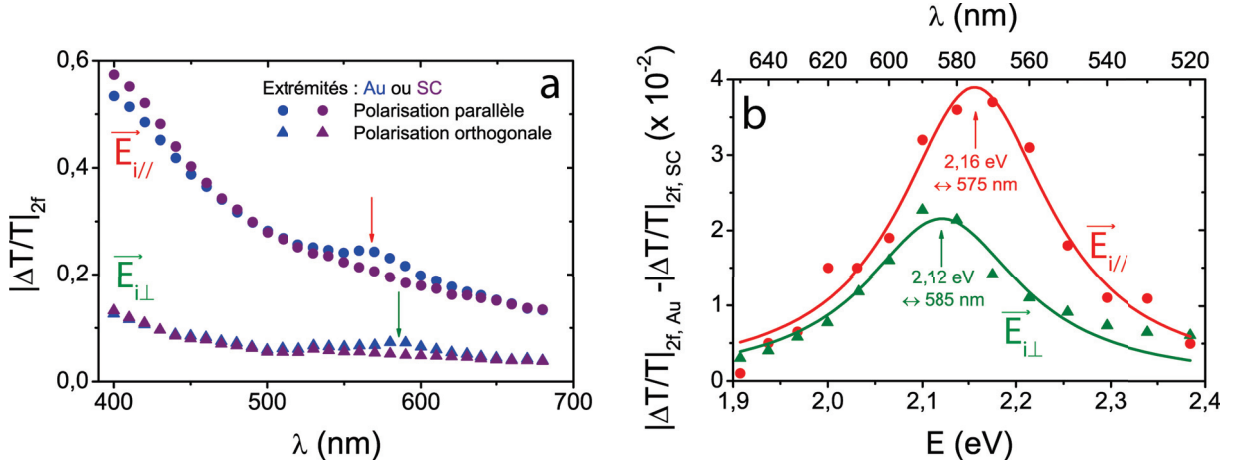


FIGURE 5.14 – a) Spectres aux deux extrémités, celle avec la bille d’or (Au, \bullet , \blacktriangle) et celle libre (SC, \bullet , \blacktriangle) pour les deux polarisations parallèle (\bullet , \bullet) et orthogonale (\blacktriangle , \blacktriangle). Les flèches rouge et verte indiquent la présence de la résonance plasmon de l’or. b) Différence des signaux entre les deux extrémités, $|\Delta T/T|_{2f, Au} - |\Delta T/T|_{2f, SC}$, pour les deux polarisations parallèle (\bullet) et orthogonale (\blacktriangle) en fonction de l’énergie. Les courbes continues représentent des ajustements lorentziens d’après la formule (3.1).

dans la direction du champ électrique est fortement influencée par la présence de l’interface or-ZnO. Pour une sphère d’or, la section d’extinction dépend de la constante diélectrique locale de l’environnement ϵ_m par $\sigma_{ext} \propto \frac{\epsilon_m^{3/2}}{|\epsilon + 2\epsilon_m|^2}$ (formule (1.21)). La modification des propriétés optiques de l’environnement selon la direction du nanofil (augmentation de ϵ_m dû à la présence du ZnO, avec ϵ_{ZnO1}) entraîne donc à la fois un décalage de la résonance vers le rouge (à travers la condition de résonance $\epsilon_1 + 2\epsilon_m \simeq 0$) et une augmentation de l’amplitude par le terme $\epsilon_m^{3/2}$, en accord avec les simulations et de précédentes mesures [75]. Cet effet est négligeable en polarisation perpendiculaire où la RPS est associée à une excitation collective électronique perpendiculaire à l’axe du nanofil et donc peu influencé par sa présence.

Cependant, bien que les simulations expliquent parfaitement l’exaltation de l’amplitude de la résonance mesurée, elles ne prédisent pas les positions spectrales mesurées, qui dépendent à la fois des effets d’interaction métal - semi-conducteur, mais également de la géométrie précise de la nanoparticule étudiée. Le zoom sur la particule d’or de la figure 5.11a montre que elle possède une forme elliptique, avec un rapport d’aspect de $\eta = a/b = 1,4$. Son grand axe étant principalement dirigé perpendiculairement au nano-

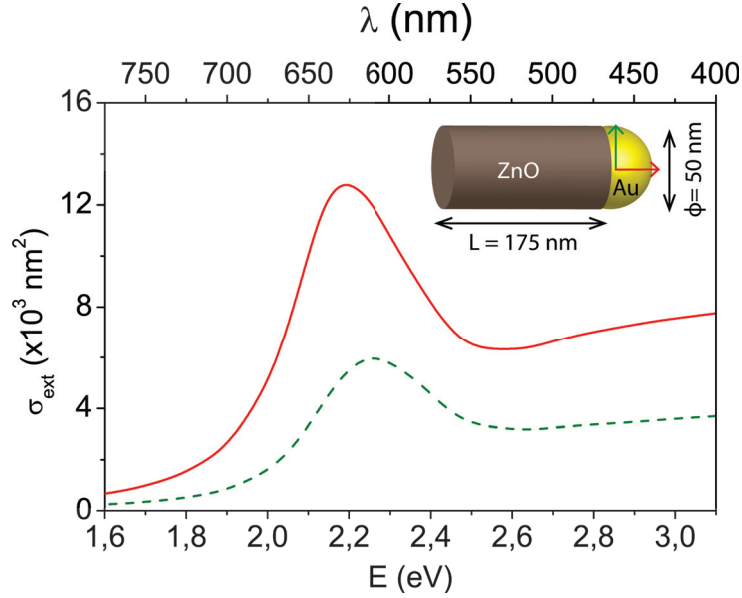


FIGURE 5.15 – Spectres calculés par FEM d'une nanosphère de diamètre $\phi = 50$ nm attachée à un nanofil de ZnO de longueur $L = 175$ nm pour la polarisation parallèle (—) et orthogonale (---).

fil, la RPS selon cet axe est ainsi décalée vers le rouge à cause des effets de forme (voir partie 1.2.4). En comparant la position de la RPS longitudinale d'une sphère de diamètre $\phi = 77$ nm avec celle d'une ellipse de grand axe $a = 77$ nm et de rapport d'aspect $\eta = 1,4$ dans un milieu d'indice moyen $n_m = 1,3$, on observe effectivement un décalage vers le rouge de $\Delta\lambda_R \simeq 30$ nm pour une polarisation selon le grand axe. En tenant compte des effets de forme et d'interaction Au-ZnO, on s'attend donc à un décalage net vers le rouge de la résonance pour la polarisation perpendiculaire de $\Delta\lambda_R \simeq 10$ nm, en très bon accord avec la valeur mesurée expérimentalement. Comme décrit dans le chapitre 3, ici aussi il faut souligner l'importance d'une corrélation directe entre les mesures optiques et la caractérisation morphologique du nano-objet étudié, pour une compréhension détaillée des effets étudiés, corrélation qui peut être effectuée seulement à l'échelle de l'objet individuel.

5.2.6 Conclusion et perspectives

Dans cette partie, des spectres quantitatifs d'extinction de nanofils semi-conducteurs ont été présentés pour différents matériaux. Ces spectres ont pu être corrélés à la morphologie du même nano-objet et ont montré que les variations de la réponse optique

présentent une forte corrélation avec les variations géométriques de diamètre le long des fils. Les mesures ont été comparées à une modélisation simple basée sur une géométrie de cylindre infini en milieu homogène. Nous obtenons des résultats quantitatifs en bon accord avec ce modèle pour les spectres d'extinction mesurés en polarisation parallèle. La réponse optique en polarisation orthogonale présente des différences d'amplitude, notamment dans le cas de nanofils en InP déposés, le rôle du substrat et/ou des défauts restant à être élucidé. Ces simulations nous permettent également d'estimer les contributions d'absorption et de diffusion dans la réponse optique, paramètres importants pour la compréhension de phénomènes tels que l'émission de champ ou atomique.

Un deuxième aspect abordé lors de ces recherches est l'interaction entre une nanoparticule métallique et un nanofil semi-conducteur. Du point de vue de la réponse optique linéaire, on observe une amplification directionnelle de la résonance, principalement due à un effet diélectrique à l'interface métal - semi-conducteur.

En perspective, des mesures optiques linéaires peuvent être envisagées sur des nanofils issus de méthodes de croissance générant des structures cristallines différentes. Les nanofils présentent alors des gaps distincts qui pourrait être mis en évidence par des mesures directes de spectre d'extinction [130].

Une extension très importante de ces recherches serait l'examen de la réponse optique ultra-rapide des nanofils. Des mesures en ensemble sur des nanofils CdS attachés à des nanoparticules d'or ont déjà été réalisées, mettant en évidence un transfert de charge et d'énergie entre les deux matériaux [131]. L'extension de ces études sur les propriétés optiques, thermiques et acoustiques de systèmes hybrides à l'échelle de l'objet individuel pourra apporter de nombreuses informations, en s'affranchissant des effets inhomogènes présents lors des mesures d'ensemble et en bénéficiant des corrélations directes avec la microscopie électronique sur le même nano-objet pour permettre une caractérisation et une modélisation détaillées.

5.3 Nanopointes métalliques et semi-conductrices

L'étude de nanopointes métalliques et semi-conductrices a débuté dans le cadre d'une collaboration qui vient de démarrer entre notre équipe et l'équipe de recherche instrumen-



FIGURE 5.16 – Schéma d'un cône de longueur totale L et d'angle α , avec une extrémité (ou un apex) de composition différente, de longueur d , utilisé comme modèle géométrique pour les nanopointes mesurées.

tation scientifique (ERIS, A. Vella et D. Shinde) de l'université de Rouen. Leur principal thème de recherche est le développement instrumental de la technique de Sonde Atomique Tomographique (SAT) et l'analyse de matériaux avec cette méthode. Je présente ici les premiers résultats expérimentaux préliminaires récemment obtenus.

5.3.1 Échantillons

Nous avons étudié deux types de nanopointes qui peuvent être assimilées à des cônes de longueur L et d'angle α (voir figure 5.16) :

- une nanopointe métallique en tungstène (W) avec un apex en oxyde de magnésium (MgO) (figure 5.17) dont les caractéristiques géométriques sont les suivantes :
 - longueur totale : $L = 9\ \mu\text{m}$
 - longueur de l'apex en MgO : $d = 950\ \text{nm}$
 - angle $\alpha \simeq 3^\circ$.
- une nanopointe semi-conductrice en silicium (Si) avec un apex en oxyde d'indium-étain (ITO) (figure 5.18) avec :
 - longueur totale : $L = 3\ \mu\text{m}$
 - longueur de l'apex en ITO : $d = 420\ \text{nm}$
 - angle $\alpha \simeq 3^\circ$.

Les deux nanopointes ayant le même angle α , il sera plus facile de comparer la cartographie d'extinction de chacune des nanopointes, les différences entre mesures d'extinction étant dues à un effet de composition et non de forme. Ces nanopointes présentent des apex de matériaux différents, cependant dans nos premières études nous nous sommes focalisés essentiellement sur la réponse du métal (tungstène) et du semi-conducteur (silicium). À

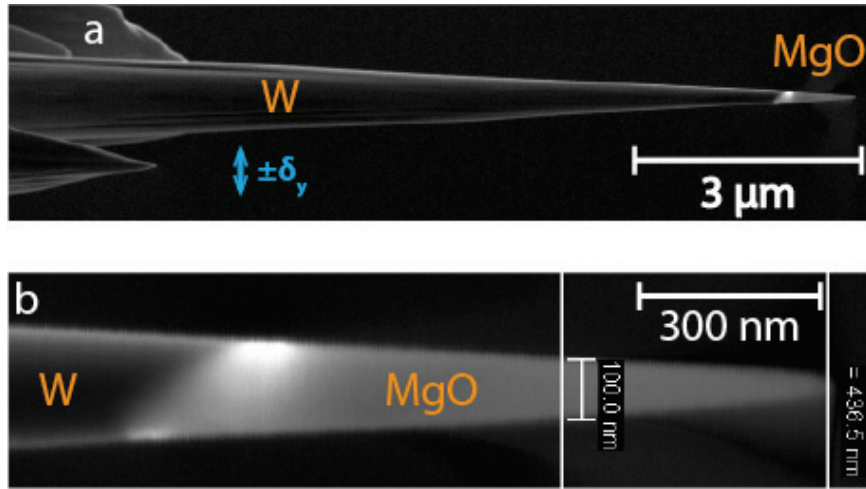


FIGURE 5.17 – a) Image MEB de la pointe en tungstène (W) avec un apex en oxyde de magnésium (MgO). La direction de vibration (amplitude δ_y et fréquence f) pour la SMS est indiquée par la double flèche. b) Zoom sur l’apex en oxyde de magnésium (MgO).

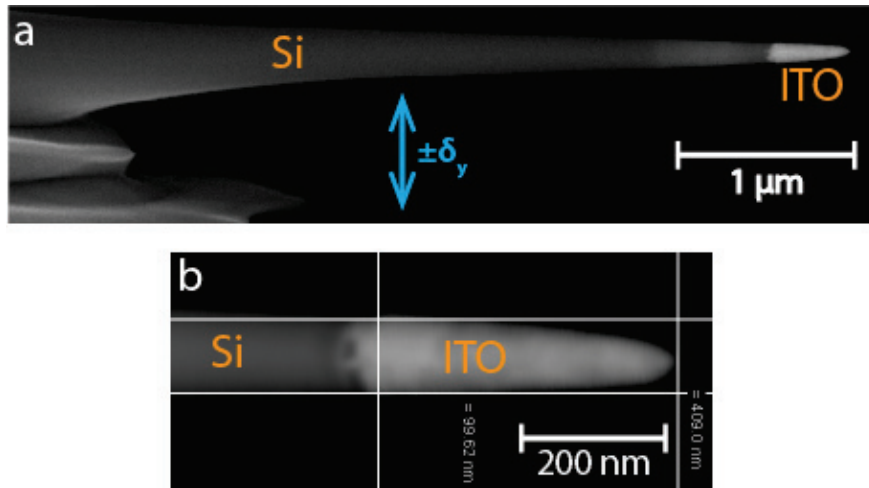


FIGURE 5.18 – a) Image MEB de la pointe en silicium (Si) avec un apex en oxyde d’indium-étain (ITO). La direction de vibration (amplitude δ_y) pour la SMS est indiquée par la double flèche. b) Zoom sur l’apex en oxyde d’indium-étain (ITO).

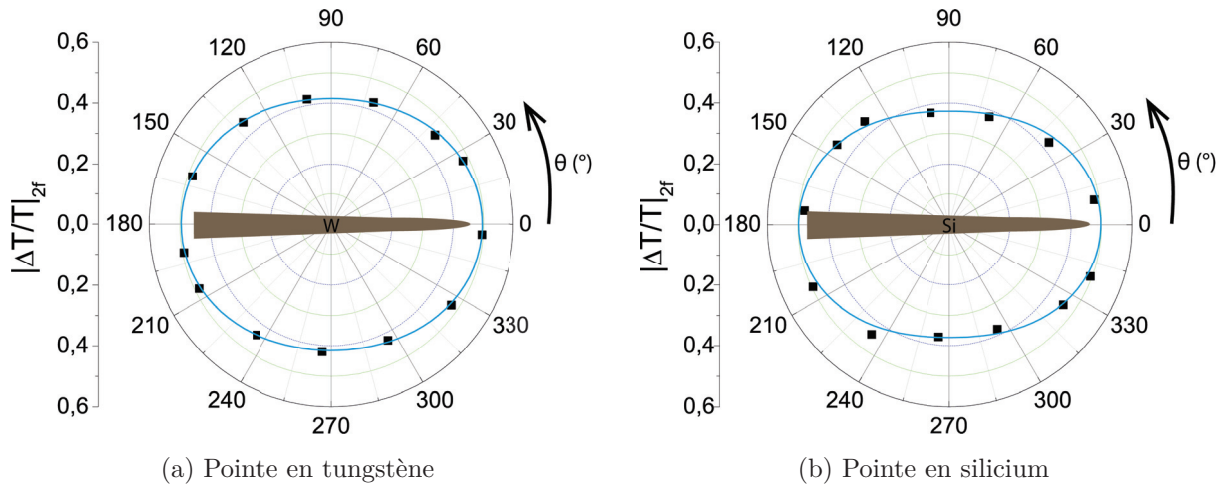


FIGURE 5.19 – Étude en polarisation de la nanopointe en tungstène (W) (a) et de la pointe en silicium (b) pour une longueur d'onde $\lambda = 550$ nm. Mesure de de l'extinction par SMS (■) en fonction de l'angle de la polarisation θ . Les courbes (—) sont des ajustements par une sinusoïde de période 180° .

terme, ces analyses pourront être étendues à l'étude des systèmes hybrides bi-matériaux, en changeant la longueur et composition des apex et en se focalisant sur la réponse optique des extrémités de ces nanopointes et à l'interface entre les deux matériaux.

5.3.2 Cartographie d'extinction des nanopointes

Dans cette première phase du projet, nous nous sommes limités à une étude cartographique de l'extinction, c'est-à-dire un balayage de la nanopointe et une mesure du signal SMS $|\Delta T/T|_{2f}$ pour chaque position et pour différentes longueurs d'onde. Le but était de vérifier si une mesure par SMS pourrait apporter des informations sur la réponse optique locale des nanopointes, en particulier sur la présence de points chauds d'absorption, qui pourraient être à l'origine de l'endommagement des pointes semi-conductrices (voir figure 5.2).

La figure 5.19a présente l'étude en polarisation de la nanopointe en tungstène. On observe un taux de polarisation $\tau_p = (|\Delta T/T|_{2f, //} - |\Delta T/T|_{2f, \perp}) / (|\Delta T/T|_{2f, //} + |\Delta T/T|_{2f, \perp}) \simeq 9\%$ (à $\lambda = 550$ nm) très faible pour ce nano-objet. Le cas de la nanopointe en silicium est très similaire avec un taux de polarisation de $\tau_p = 14\%$ à $\lambda = 550$ nm. Ces faibles taux

de polarisation peuvent probablement s'expliquer par la géométrie de l'objet. En effet, contrairement aux nanofils, la forme conique des nanopointes modifie les effets de confinement diélectrique du champ électrique pour les polarisations parallèle et perpendiculaire à la nanopointe (conditions de continuités des champs aux interfaces différentes par rapport aux fils). Une analyse de la réponse optique par simulation FEM est actuellement en cours.

La figure 5.20 rassemble les cartographies d'extinction SMS pour des pointes en tungstène et en silicium pour différentes longueurs d'onde (de 550 à 950 nm) avec une polarisation parallèle à la pointe. Les amplitudes maximales du signal SMS pour les deux pointes sont relativement proches, quelle que soit la longueur d'onde. Par exemple, $|\Delta T/T|_{2f} \sim 0,3$ pour le tungstène, $|\Delta T/T|_{2f} \sim 0,35$ pour le silicium à $\lambda = 750$ nm. Pour les deux pointes, on observe une forte augmentation du signal $|\Delta T/T|_{2f}$ du côté de l'apex.

Les images SMS présentent cependant quelques différences. La pointe en tungstène (figure 5.20a), la plus longue, présente une image SMS similaire à différentes longueurs d'onde. Le signal est maximal proche de l'apex et diminue à mesure qu'on s'en éloigne. On remarque également que le nombre de lobes selon la direction de modulation passe de 3 à 4 pour $x_0 \simeq 4 \mu\text{m}$ à $\lambda = 550$ nm. La figure 5.21 détaille ce passage en exposant les profils SMS à $\lambda = 550$ nm dans la direction de vibration pour différentes positions ($x_0 = 2, 4, 6$, et $8 \mu\text{m}$) le long du fil. Ceci est dû à un effet géométrique de taille, et sera expliqué par la suite.

Pour la nanopointe en silicium, la cartographie d'extinction montre une structure plus complexe avec différents maxima le long de la pointe (entre 3 et 4 pics, figures 5.20b et 5.22b). Leurs positions se déplacent avec l'augmentation de la longueur d'onde, de l'apex vers la partie la plus large de la pointe. Par exemple, à $\lambda = 550$ nm, un pic est présent pour $x_0 \simeq 4$ nm, à $\lambda = 750$ nm il se trouve vers $x_0 \simeq 3,7$ nm et à $\lambda = 950$ nm vers $x_0 \simeq 3,2$ nm. Cet effet est mis en évidence si on considère la profil du signal SMS, $|\Delta T/T|_{2f}$, le long de la nanopointe (flèche double orange, figure 5.22b). Il démontre d'ores et déjà que le profil d'extinction n'est pas uniforme le long de l'axe de la nanopointe, et qu'il peut y avoir des points chauds en extinction dont l'origine, la localisation et l'amplitude nécessitent des études complémentaires.

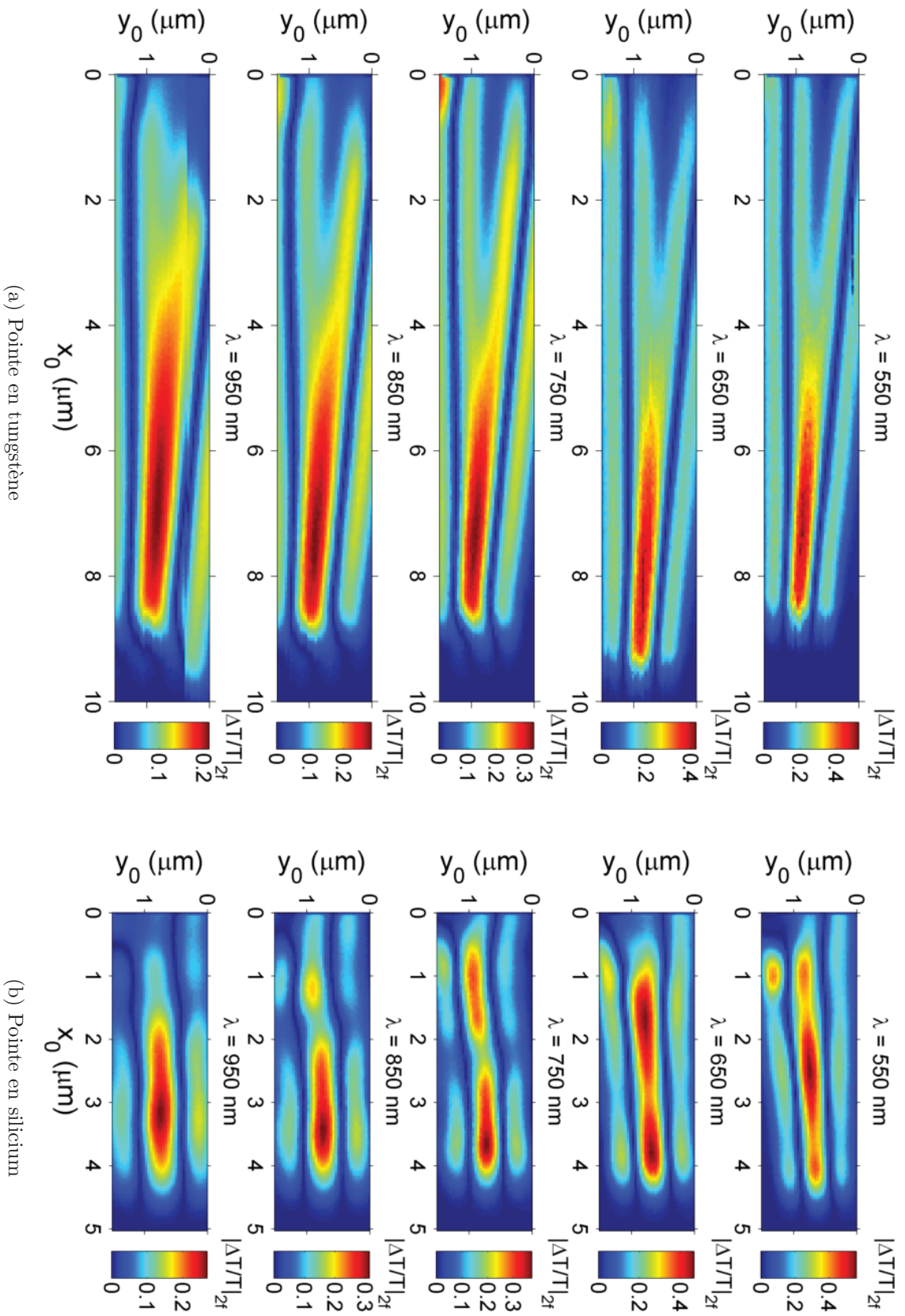


FIGURE 5.20 – Cartographie d'extinction par SMS, $|\Delta T/T|_{2f}$, en polarisation parallèle à l'axe de la pointe pour des longueurs d'onde incidentes de 550 à 950 nm pour les nanopointes en tungstène (a) et en silicium (b).

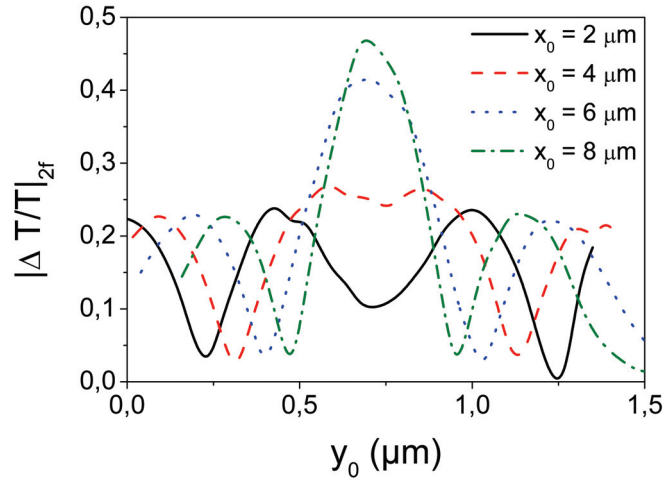


FIGURE 5.21 – Profils verticaux (selon l’axe de vibration) de la pointe en tungstène à $\lambda = 550$ nm pour différentes positions ($x_0 = 2, 4, 6, 8$ μm, figure 5.20a) le long de la pointe.

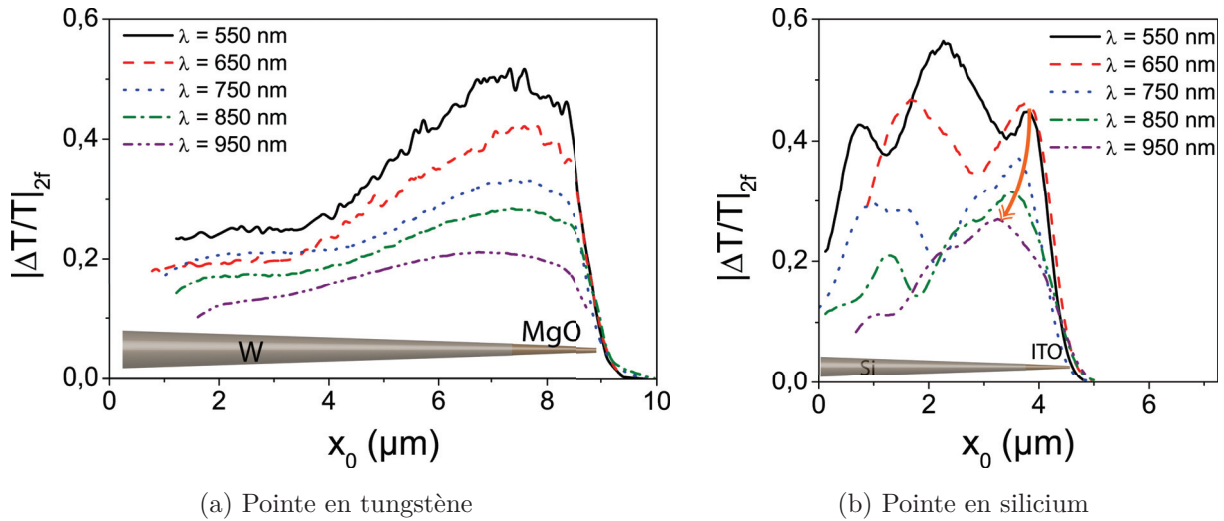


FIGURE 5.22 – Profils horizontaux d’extinction SMS pour des longueurs d’onde incidentes de 550 à 950 nm pour les nanopointes en tungstène (a) et en silicium (b). La flèche double orange indique le déplacement du pic proche de l’apex avec la longueur d’onde.

5.3.3 Corrélations avec des simulations numériques

La simulation par éléments finis de la réponse optique des nanopointes, comme pour les nanofils, est actuellement en cours dans notre équipe. Elle pourra apporter des informations sur la structure de champ électromagnétique local au sein de la pointe, et permettra donc d'interpréter quantitativement les exaltations d'extinction mesurées et leur dépendance en fonction de la nature, la composition et la géométrie du matériaux.

Lors de ce travail, pour expliquer les effets purement géométriques liées à une augmentation du diamètre de la pointe, je me suis limité, dans un premier temps, à une approche plus simple consistant à simuler l'image par SMS d'un nanocône. Dans un second temps, pour expliquer les points chauds en extinction, j'ai simulé l'extinction de la pointe à partir des sections efficaces d'extinction linéiques d'un cylindre infini.

5.3.3.a) Profil transverse : effet géométrique

On définit alors une section d'extinction par unité de volume, $\sigma^V = \sigma_{ext}/\mathcal{V}$ (unité nm^{-1}), avec \mathcal{V} le volume de la pointe. L'atténuation du faisceau incident devient alors :

$$\Delta P(x_0, y_0) = \iiint_{\mathcal{V}} \sigma^V I(x - x_0, y - y_0) \exp\left(-\sigma^V(\sqrt{r^2(x) - y^2} - z)\right) dx dy dz \quad (5.11)$$

$$\text{avec } \mathcal{V} = \left\{ (x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \mid x \in \left[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right] \text{ et } y^2 + z^2 \leq r^2(x) \right\} \quad (5.12)$$

$$\text{où } r(x) = \frac{D_2 - D_1}{2L} \left(x - \frac{L}{2}\right) + \frac{D_2}{2} \text{ est le rayon du cône à la position } x,$$

les paramètres géométriques D_1 , D_2 , L et α sont, respectivement, les diamètres de la partie large et de l'apex du cône, sa longueur et son angle ($\alpha \simeq 3^\circ$) (figure 5.23a). Le dernier terme de l'intégrande, $\exp\left(-\sigma^V(\sqrt{r^2(x) - y^2} - z)\right)$, prend en compte le taux de décroissance de l'intensité due à l'absorption non négligeable dans la pointe selon l'axe (Oz) de propagation de la lumière. En effet, à x , y et z fixes, la profondeur h de cône ayant interagi avec la lumière est de $h = z^* - z = \sqrt{r^2(x) - y^2} - z$. Cette approche repose sur plusieurs approximations. Comme précédemment, elle ne prend pas en compte les interactions électromagnétiques entre éléments de volume $dV = dx dy dz$. Le terme σ^V est fixé à une constante, l'extinction est supposée uniforme dans le cône et les effets de bords sont donc négligés. Le signal SMS $|\Delta T/T|_{2f}$ est obtenu par le coefficient de

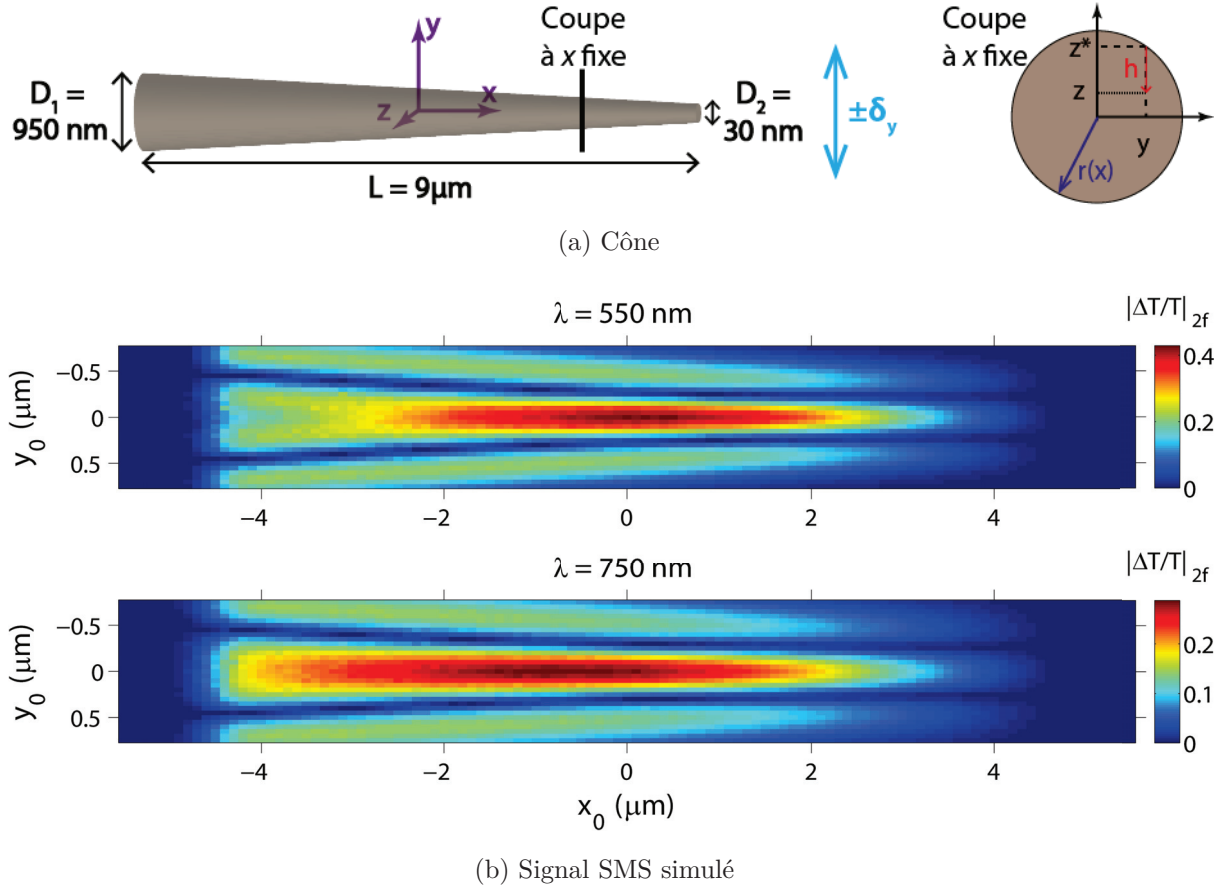


FIGURE 5.23 – (a) Cône tronqué utilisé pour la simulation. L'origine du repère O est au milieu du cône. Le cône est orienté selon l'axe (Ox) , l'axe de vibration est l'axe (Oy) et l'axe (Oz) est la direction de propagation du faisceau lumineux. Les dimensions sont celles de la pointe en tungstène. Une coupe selon le cône à x fixe met en évidence le rayon $r(x)$ du cône et les paramètres z^* et h . (b) Simulation de la réponse SMS d'un cône avec les dimensions de la figure (a) pour les longueurs d'onde $\lambda = 550$ et 750 nm, la largeur de faisceau est fixée $d_0 = 0,7 \cdot \lambda$ et la section efficace d'extinction volumique à $\sigma^V = 0,01 \text{ nm}^{-1}$.

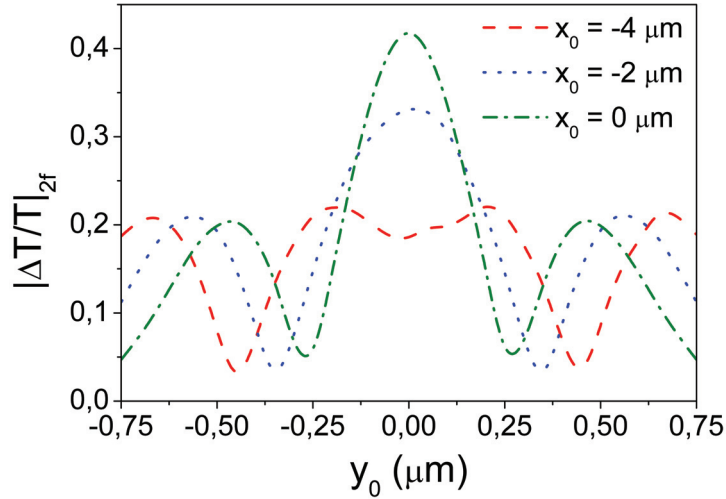


FIGURE 5.24 – Profils verticaux du signal SMS calculés pour un cône à $\lambda = 550$ nm (figure 5.23b) à différentes positions $x_0 = -4$ μm , $x_0 = -2$ μm et $x_0 = 0$ μm .

Fourier d’harmonique 2 de la fonction $\Delta P(x_0, y_0 + \delta_y \sin(2\pi ft))$ comme précédemment (cf partie 2.2.1).

Pour cette simulation, les paramètres géométriques sont ceux de la pointe en tungstène, i.e. $D_1 = 950$ nm, $D_2 = 30$ nm et $L = 9$ μm . La section efficace d’extinction volumique est fixée arbitrairement à $\sigma^V = 0,01$ nm⁻¹. Le résultat du calcul est présenté dans la figure 5.23b pour deux longueurs d’onde, $\lambda = 550$ et 750 nm. Pour $\lambda = 550$ nm, on retrouve la séparation du lobe central en deux, ici pour $x_0 \simeq -3$ μm soit à 7,5 μm de l’apex, et dans l’expérience (figure 5.20b), à $x_0 = 4$ μm , soit à environ 5 μm de l’apex. À cette position, le diamètre $\phi \simeq 790$ nm de la pointe est plus grand que la largeur du faisceau $d_0 = 385$ nm, induisant de faibles variations de transmission du faisceau incident au cours du processus de modulation quand le faisceau est centré sur la nanopointe. On ne détecte alors que les côtés de la pointe. En prélevant les profils du signal simulé selon l’axe de vibration pour différentes abscisses ($x_0 = -4, -2$ et 0 μm) (figure 5.24), on retrouve les profils expérimentaux de la figure 5.21. En augmentant la longueur d’onde, la taille du faisceau augmente d’où le décalage vers $x_0 \simeq 2$ μm (position figure 5.20a) pour $\lambda = 950$ nm de la scission. Cet effet n’est pas présent pour la pointe en silicium (figure 5.20b), tout simplement en raison de sa faible longueur.

La comparaison des profils le long de la pointe entre les expériences et cette simulation simple (figure 5.25) met en évidence de fortes différences, avec notamment une extinction

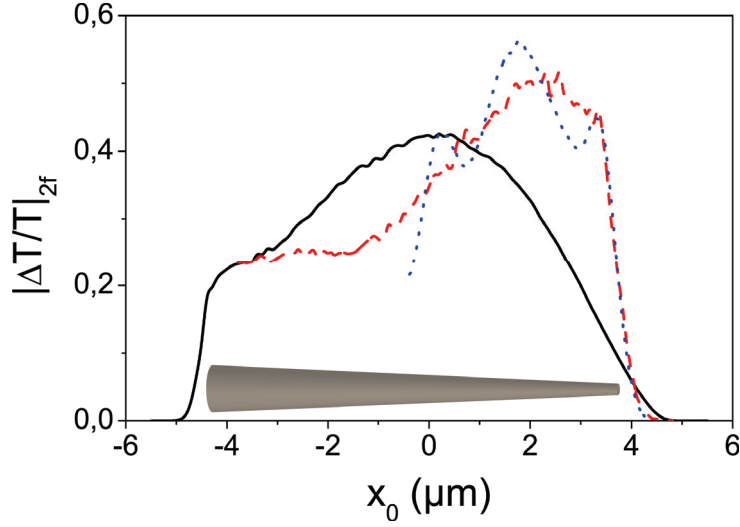


FIGURE 5.25 – Comparaison des profils à $\lambda = 550$ nm le long de la pointe pour le signal SMS simulé (équation (5.11), —), la pointe en tungstène (---) et la pointe en silicium (.....).

plus importante au niveau de l’apex de la pointe pour les expériences. Comme on pouvait l’anticiper, on n’observe pas de pics d’extinction le long du cône dans ces simulations. Ceux-ci, observés dans le cas de la pointe semi-conductrice en silicium, ont une origine électromagnétique (exaltation locale de l’absorption et/ou de la diffusion) qui n’est pas prise en compte dans cette simulation purement géométrique.

5.3.3.b) Profil longitudinal : effets de composition

Pour comprendre la présence et la position des points chauds d’extinction le long de la pointe en silicium, nous nous sommes basés sur un modèle simple [118], qui consiste à découper le cône en section *quasi-cylindrique*, et à calculer le champ électrique interne à la nanopointe en utilisant les résultats pour un cylindre infini. À longueur d’onde fixe, nous avons calculé $\sigma_{ext//}^L$ et $\sigma_{ext\perp}^L$ (équations 5.2 et 5.4) en supposant que le rayon r du cylindre dépendait de la position selon la géométrie du cône (figure 5.23a) soit :

$$\sigma_{ext//}^L(x_0) = \sigma_{ext//}^L(u = kr(x_0)) \quad \sigma_{ext\perp}^L(x_0) = \sigma_{ext\perp}^L(u = kr(x_0)) \quad (5.13)$$

$$\text{avec } r(x_0) = \frac{D_2 - D_1}{2L} \left(x_0 - \frac{L}{2} \right) + \frac{D_2}{2} \quad (5.14)$$

Ce modèle se base sur l’hypothèse que l’extinction linéique d’une section du cône est la même que celle d’un cylindre infini de même rayon. De plus, on se limitera à des pointes

monomatériaux.

Les calculs ont été effectués à partir des indices de réfraction du silicium [5, 6] et pour un indice de réfraction de l'environnement $n_m = 1$. Les résultats sont présentés dans la figure 5.26 où les profils horizontaux d'extinction SMS (—) pour les polarisations parallèle et orthogonale sont comparés à $\sigma_{ext//}^L(x_0)$ et $\sigma_{ext\perp}^L(x_0)$ (-----) pour trois longueurs d'onde, $\lambda = 550, 750$ et 950 nm. On observe distinctement des points chauds d'extinction pour les deux polarisations qui sont bien corrélés à des positions de forte réponse optique (signal $|\Delta T/T|_{2f}$). En repérant les trois premiers pics d'extinction (notés 1, 2, 3), on remarque distinctement un déplacement de ces pics avec la longueur d'onde à partir de l'apex, en accord avec ce qui a été observé expérimentalement.

Dans le but de comparer qualitativement ces calculs aux simulations, une convolution entre les calculs de σ_{ext}^L et une gaussienne G de largeur à mi-hauteur $d_0 = 0,7 \cdot \lambda$, correspondant à la taille du faisceau au niveau de la pointe, a été réalisée :

$$G * \sigma_{ext}^L(x_0) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{w} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-2\frac{y^2}{w^2}\right) \sigma_{ext}^L(x_0 - y) dy \quad (5.15)$$

avec w tel que $d_0 = \sqrt{2 \ln(2)} w = 0,7 \cdot \lambda$. Cette convolution revient à moyenner les valeurs de σ_{ext}^L sur la taille du faisceau. Les résultats de la convolution (---) sont présentés dans la figure 5.26 et corrélés au signal optique d'extinction. On obtient un très bon accord des profils pour l'intervalle $x_0 = 1,5$ à $4 \mu\text{m}$. Il faut préciser que ces calculs ne prennent pas en compte les effets de géométrie intrinsèque à la mesure par SMS qui influencent l'amplitude de manière continue (cf sous-partie précédente), probablement responsable de l'accord médiocre pour x_0 faible.

Pour la polarisation orthogonale, l'accord est moins bon au niveau de la position $x_0 = 4 \mu\text{m}$, correspondant à l'apex, le pic mesuré n'est pas expliqué par les calculs. Il pourrait s'agir de la réponse optique de l'ITO localisé à l'apex.

Pour le cas de la pointe en tungstène, nous avons utilisé les indices de réfraction du métal massif [132]. Les calculs donnent des résultats radicalement différents : pas de pic d'extinction prédit, en accord avec les mesures, et un signal relativement monotone, contrairement à l'expérience, sans doute dû à l'effet géométrique dans le signal SMS. La figure 5.27 présente les calculs de σ_{ext}^L et $G * \sigma_{ext}^L$ pour la polarisation parallèle à la pointe et la longueur d'onde $\lambda = 550$ nm.

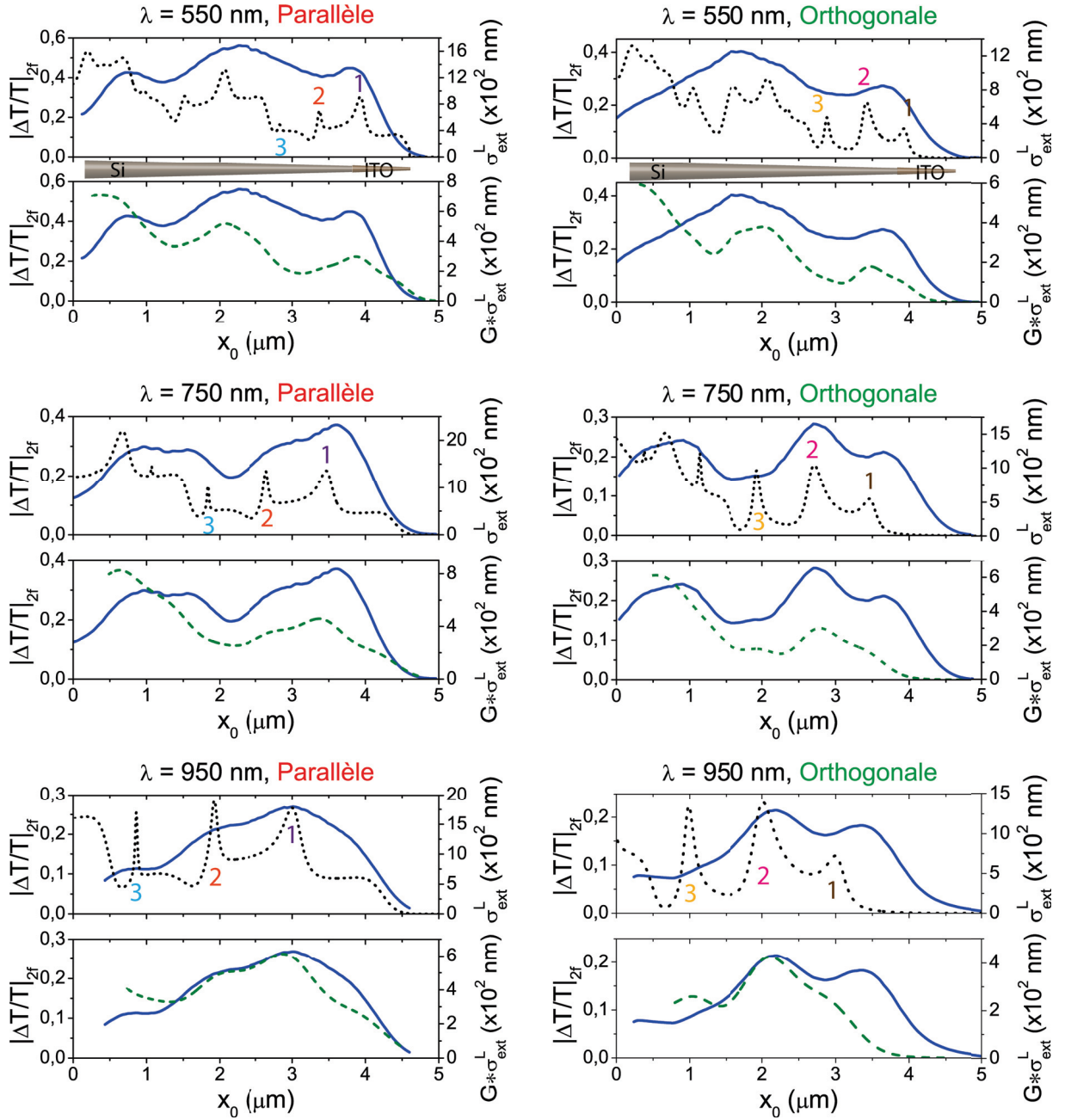


FIGURE 5.26 – Profils horizontaux (—) de la pointe en silicium pour les polarisations parallèle et orthogonale et les longueurs d'onde $\lambda = 550$, 750 et 950 nm. Ils sont comparés à $\sigma_{ext}^L(x_0)$ (.....) et $G * \sigma_{ext}^L(x_0)$ (---), la convolution de $\sigma_{ext}^L(x_0)$ avec une gaussienne G de largeur à mi-hauteur $d_0 = 0,7 \cdot \lambda$. Les positions des trois premiers points chauds d'extinction, à partir de l'apex, sont indiqués pour trois longueurs d'onde par les chiffres colorés 1, 2, 3 pour la polarisation parallèle et 1, 2, 3 pour la polarisation orthogonale

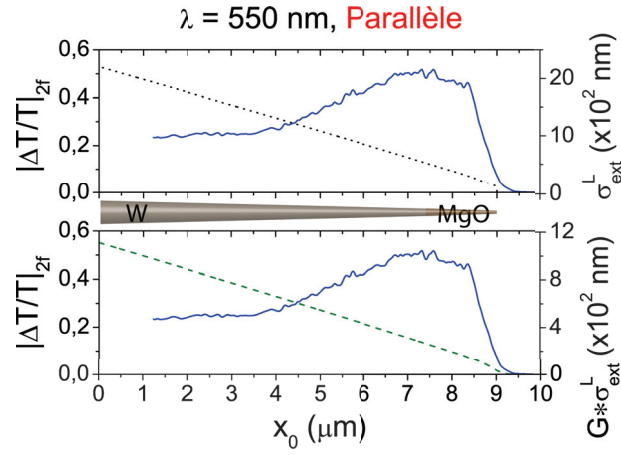


FIGURE 5.27 – Profils horizontaux (—) de la pointe en tungstène pour la polarisation parallèle et la longueur d'onde $\lambda = 550$ nm. Ils sont comparés à $\sigma_{ext}^L(x_0)$ (.....) et $G * \sigma_{ext}^L(x_0)$ (---), la convolution de $\sigma_{ext}^L(x_0)$ avec une gaussienne G de largeur à mi-hauteur $d_0 = 0,7 \cdot \lambda$.

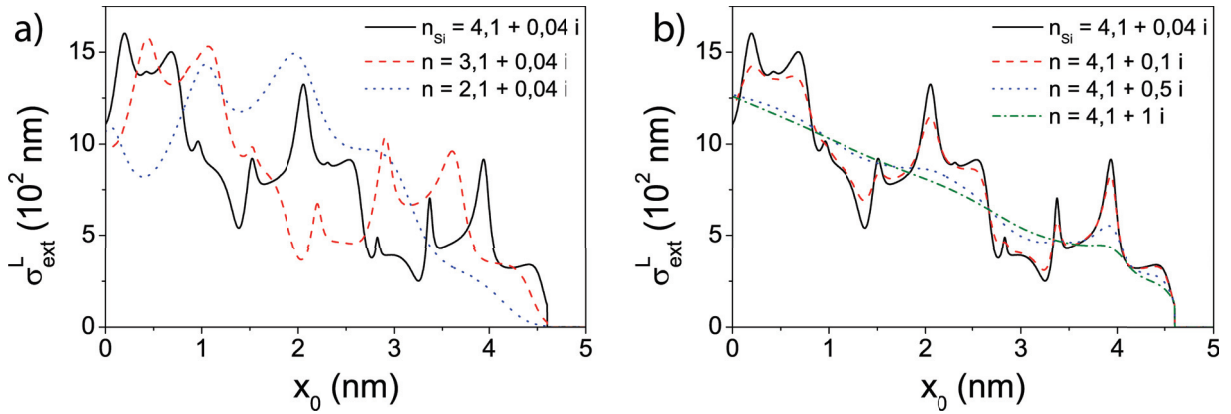


FIGURE 5.28 – $\sigma_{ext}^L(x_0)$ pour la polarisation parallèle et à la longueur d'onde $\lambda = 550$ nm pour différents indices de réfraction à partir de ceux du silicium : a) variation $\text{Re}(n)$ de 2,1 à 4,1 ($\text{Im}(n) = 0,04$) et b) variation $\text{Im}(n)$ de 0,04 à 1 ($\text{Re}(n) = 4,1$).

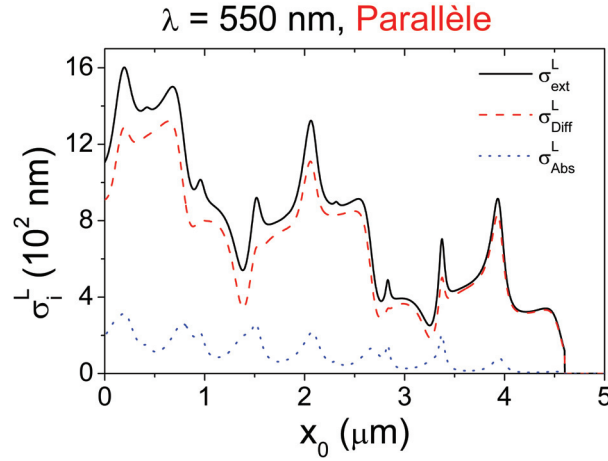


FIGURE 5.29 – Contributions de la diffusion σ_{diff}^L (---) et de l'absorption σ_{ext}^L (----) à l'extinction σ_{ext}^L (—) pour un cône en silicium à $\lambda = 550$ nm et en polarisation parallèle.

Cette différence s'explique principalement par la partie imaginaire des indices de réfractions, caractérisant le caractère absorbant ou non des matériaux étudiés. En effet, à $\lambda = 550$ nm, l'indice de réfraction du silicium est $n = 4,1 + 0,04i$ alors que pour le tungstène $n = 3,5 + 2,76i$. Les figures 5.28a et 5.28b rapportent les calculs de $\sigma_{ext//}^L(x_0)$ en variant respectivement la partie réelle et la partie imaginaire de l'indice de réfraction du silicium. La partie imaginaire joue un rôle important dans l'amplitude des points chauds d'extinction. Lorsqu'elle est élevée, les points chauds disparaissent jusqu'à obtenir un profil monotone, observé expérimentalement et théoriquement pour la pointe métallique en tungstène. Quand à la partie réelle, elle fixe la position des points chauds.

La figure 5.29 montre les contributions de l'absorption et de la diffusion à l'extinction pour la pointe en silicium. Les pics mesurés sont donc principalement dominés par la diffusion, et conséquence des effets d'interférence entre l'onde incidente et l'onde diffusée, similaire à ceux observés dans les sphères diélectriques et dépendant des dimensions du nano-objet (ici, de la position longitudinale le long du cône) [8].

5.3.4 Conclusion et perspectives

Les premières mesures optiques réalisées par modulation spatiale sur des nanopointes métalliques et semi-conductrices utilisées en sonde atomique tomographique, ont conduit à des images très dépendantes de la composition des nanopointes, avec des points chauds

en extinction mesurés le long d'une pointe semi-conductrice en silicium.

Ces mesures ont été corrélées à deux modélisations. Une première, simulant le signal SMS d'un cône, a révélé que le profil du signal selon l'axe de vibration dépend du diamètre de la pointe éclairée et de la taille du faisceau. Une seconde modélisation, utilisant les sections efficaces d'extinction linéiques d'un cylindre infini, nous a permis de corréler la position et l'amplitude relative des points chauds d'extinction mesurés sur la pointe en silicium. Nous avons montré que leur amplitude et leur position sont fortement dépendants des indices de réfraction et donc de la composition du matériau de la pointe, expliquant leur absence pour la pointe métallique en tungstène.

Ces résultats, très prometteurs, ouvrent la voie à des études couplées de tomographie atomique et de spectroscopie par modulation spatiale que nous souhaitons mener en collaboration avec l'université de Rouen. Les informations sur l'extinction et l'absorption optique extraites par méthode SMS pourront apporter des éclaircissements sur le comportement des pointes en matériaux semi-conducteurs ou diélectriques étudiées par SAT. Réciproquement, l'analyse SAT pourrait être un outil de caractérisation précise pour connaître la structure de matériaux hybrides dont les propriétés optiques pourraient être examinées par SMS.

Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons pu étudier quantitativement des effets d'environnement, de forme et d'orientation sur les réponses optiques et acoustiques de nano-objets individuels.

En mesurant par SMS la réponse optique de nano-objets métalliques (nanobâtonnets et nanobipyramides) déposés sur un substrat absorbant, nous avons mis expérimentalement en évidence un élargissement spectral de la résonance plasmon, dont l'ampleur est directement liée à la forme du nano-objet ainsi qu'à sa distance et à son orientation par rapport au substrat. Ces résultats ont pu être compris à travers des simulations numériques démontrant que cet effet d'élargissement est contrôlé par le recouvrement spatial entre le substrat et les zones de champ électromagnétique intense au voisinage des pointes du nano-objet. Les incertitudes concernant l'orientation d'une nanobipyramide sur un substrat de carbone ont pu être levées par tomographie électronique, révélant une configuration horizontale expliquant le faible élargissement spectral observé pour ces objets. Enfin, le fort élargissement spectral observé suite à leur encapsulation métallique a pu être relié à un changement de forme, les effets de composition jouant en revanche un rôle mineur. Une extension possible de ces expériences consisterait par exemple à étudier des nanobâtonnets encapsulés d'une fine couche diélectrique, les mesures d'extinction permettant alors une estimation de la distance métal-substrat, c'est-à-dire de l'épaisseur de la couche diélectrique.

Les vibrations acoustiques de nano-bipyramides d'or uniques ont été mesurées en couplant la SMS, utilisée pour trouver la bipyramide, et la technique pompe-sonde. Trois modes de vibrations ont pu être détectés, comme lors de précédentes mesures réalisées sur des ensembles. La modélisation numérique par éléments finis de ces modes conduit à un bon accord entre expérience et théorie à condition de prendre en compte la cristallinité

des nano-objets. En comparant les vibrations de bipyramides d'or nues et encapsulées par de la silice, nous avons montré que les périodes des trois modes ne sont pas ou peu modifiées, mettant en évidence un faible contact mécanique entre l'or et la silice. Ces études pourraient être reproduites avec des bipyramides encapsulées par la silice issues d'une synthèse différente, avec donc un contact potentiellement différent entre la silice et l'or. Nos mesures du facteur de qualité des vibrations restent à ce stade difficiles à interpréter quantitativement du fait du faible volume et de la dispersion des données expérimentales ainsi que des incertitudes sur le contact entre les bipyramides et le substrat qui compliquent la modélisation, et devront être complétées par des études supplémentaires.

La dernière partie de ma thèse concernait l'étude de la réponse optique de nano-objets très allongés (nanofils et nanopointes) déposés. La réponse optique de nanofils semi-conducteurs a été corrélée avec un relatif succès à la réponse optique d'un cylindre infini dans un environnement homogène. Un bon accord est obtenu en polarisation parallèle au nanofil. L'accord est en revanche médiocre pour la polarisation orthogonale, ce qui est très probablement dû à des effets de substrat déjà observés lors d'expériences antérieures sur des nanotubes de carbone. L'interaction électromagnétique entre une particule d'or et un nanofil semi-conducteur a également été mise en évidence, en bon accord avec les simulations. On pourrait à présent envisager de réaliser des mesures pompe-sonde sur des objets hybrides métal/semi-conducteur similaires pour mesurer les transferts thermique, acoustique et électronique entre leurs différents composants. L'étude des nanopointes s'est concentrée sur des cartographies d'extinction, mettant en évidence un profil complexe composé de plusieurs pics dans le cas de la pointe en semi-conducteur, contrastant fortement avec le profil plus simple mesuré pour la pointe métallique. Ces résultats, fruits d'une collaboration avec l'université de Rouen, ont été corrélés avec un bon accord à un modèle simple basé sur l'étude de la dépendance en diamètre de la réponse optique de cylindres infinis. Plus généralement, beaucoup reste à faire concernant l'application de la SMS à des objets dont au moins l'une des dimensions est micrométrique et la modélisation de ces expériences.

Bibliographie

- [1] R. W. G. WYCKOFF. *Crystal structures, Volume 1*. R.E. Krieger Pub. Co., 1982, p. 467.
- [2] N. W. ASHCROFT et N. D. MERMIN. *Physique des solides*. EDP Sciences, 2002, p. 986.
- [3] P. B. JOHNSON et R. W. CHRISTY. « Optical constants of the noble metals ». *Physical Review B* **6** (12) (1972), p. 4370–4379.
- [4] P. DRUDE. « Zur Elektronentheorie der Metalle ». *Annalen der Physik* **306** (3) (1900), p. 566–613.
- [5] D. E. ASPNES et A. A. STUDNA. « Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV ». *Physical Review B* **27** (2) (1983), p. 985–1009.
- [6] M. A. GREEN et M. J. KEEVERS. « Optical properties of intrinsic silicon at 300 K ». *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **3** (3) (1995), p. 189–192.
- [7] C. F. BOHREN et D. P. GILRA. *Extinction by a spherical particle in an absorbing medium*. 1979.
- [8] C. F. BOHREN et D. R. HUFFMAN. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, p. 544.
- [9] A. LEBEDEV, M. GARTZ, U. KREIBIG et O. STENZEL. « Optical extinction by spherical particles in an absorbing medium: Application to composite absorbing films ». *The European Physical Journal D* **6** (3) (1999), p. 365–373.
- [10] G. MIE. « Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen ». *Annalen der Physik* **330** (3) (1908), p. 377–445.

- [11] H. HORVATH. « Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics ». *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **110** (11) (2009), p. 787–799.
- [12] P. BILLAUD, J.-R. HUNTZINGER, E. COTTANCIN, J. LERMÉ, M. PELLARIN, L. ARNAUD, M. BROYER, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. « Optical extinction spectroscopy of single silver nanoparticles ». *The European Physical Journal D* **43** (1-3) (2007), p. 271–274.
- [13] M. GRZELCZAK et L. M. LIZ-MARZÁN. « Colloidal nanoplasmonics: from building blocks to sensing devices. » *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **29** (15) (2013), p. 4652–63.
- [14] R. GANS. « Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen ». *Annalen der Physik* **342** (5) (1912), p. 881–900.
- [15] R. GANS. « Über die Form ultramikroskopischer Silberteilchen ». *Annalen der Physik* **352** (10) (1915), p. 270–284.
- [16] N. V. VOSHCHINNIKOV et V. G. FARAFONOV. « Optical properties of spheroidal particles ». *Astrophysics and Space Science* **204** (1) (1993), p. 19–86.
- [17] N. DEL FATTI, C. VOISIN, M. ACHERMANN, S. TZORTZAKIS, D. CHRISTOFILOS et F. VALLÉE. « Nonequilibrium electron dynamics in noble metals ». *Physical Review B* **61** (24) (2000), p. 16956–16966.
- [18] N. DEL FATTI, F. VALLÉE, C. FLYTZANIS, Y. HAMANAKA et A. NAKAMURA. « Electron dynamics and surface plasmon resonance nonlinearities in metal nanoparticles ». *Chemical Physics* **251** (1-3) (2000), p. 215–226.
- [19] S. D. BRORSON, A. KAZEROONIAN, J. S. MOODERA, D. W. FACE, T. K. CHENG, E. P. IPPEN, M. S. DRESSELHAUS et G. DRESSELHAUS. « Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant γ in metallic superconductors ». *Physical Review Letters* **64** (18) (1990), p. 2172–2175.
- [20] J. H. HODAK, I. MARTINI et G. V. HARTLAND. « Spectroscopy and Dynamics of Nanometer-Sized Noble Metal Particles ». *The Journal of Physical Chemistry B* **102** (36) (1998), p. 6958–6967.

-
- [21] A. CRUT, P. MAIOLI, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. « Acoustic vibrations of metal nano-objects : Time-domain investigations ». *Physics Reports* **549** (2015), p. 1–43.
- [22] N. DEL FATTI, C. FLYTZANIS et F. VALLÉE. « Ultrafast induced electron-surface scattering in a confined metallic system ». *Applied Physics B: Lasers and Optics* **68** (3) (1999), p. 433–437.
- [23] J. B. SMITH et H. EHRENREICH. « Frequency dependence of the optical relaxation time in metals ». *Physical Review B* **25** (2) (1982), p. 923–930.
- [24] E. RINGE, B. SHARMA, A.-I. HENRY, L. D. MARKS et R. P. VAN DUYNE. « Single nanoparticle plasmonics. » *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **15** (12) (2013), p. 4110–29.
- [25] A. CRUT, P. MAIOLI, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. « Optical absorption and scattering spectroscopies of single nano-objects. » *Chemical Society reviews* **43** (11) (2014), p. 3921–56.
- [26] E. H. SYNGE. « XXXVIII. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region ». en. *Philosophical Magazine Series 7* **6** (35) (1928), p. 356–362.
- [27] C. SÖNNICHSEN, S. GEIER, N. E. HECKER, G. von PLESSSEN, J. FELDMANN, H. DITLBACHER, B. LAMPRECHT, J. R. KRENN, F. R. AUSSENEKG, V. Z.-H. Z.-H. CHAN, J. P. SPATZ et M. MÖLLER. « Spectroscopy of single metallic nanoparticles using total internal reflection microscopy ». *Appl. Phys. Lett.* **77** (19) (2000), p. 2949–2951.
- [28] S. BERCIAUD, L. COGNET, G. A. BLAB et B. LOUNIS. « Photothermal heterodyne imaging of individual nonfluorescent nanoclusters and nanocrystals ». *Physical Review Letters* **93** (25) (2004), p. 2–5.
- [29] A. ARBOUET, D. CHRISTOFILOS, N. DEL FATTI, F. VALLÉE, J. R. HUNTZINGER, L. ARNAUD, P. BILLAUD et M. BROYER. « Direct measurement of the single-metal-cluster optical absorption ». *Physical Review Letters* **93** (12) (2004), p. 127401.
- [30] W. E. MOERNER et L. KADOR. « Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid ». *Physical Review Letters* **62** (21) (1989), p. 2535–2538.

- [31] C. R. CAREY, T. LEBEL, D. CRISOSTOMO, J. GIBLIN, M. KUNO et G. V. HARTLAND. « Imaging and absolute extinction cross-section measurements of nanorods and nanowires through polarization modulation microscopy ». *Journal of Physical Chemistry C*. T. 114. 38. 2010, p. 16029–16036.
- [32] M. HUSNIK, S. LINDEN, R. DIEHL, J. NIEGEMANN, K. BUSCH et M. WEGENER. « Quantitative experimental determination of scattering and absorption cross-section spectra of individual optical metallic nanoantennas ». *Physical Review Letters* **109** (23) (2012), p. 233902.
- [33] O. L. MUSKENS, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. « Femtosecond response of a single metal nanoparticle ». *Nano Letters* **6** (3) (2006), p. 552–556.
- [34] S. FAHLBUSCH, S. MAZEROLLE, J.-M. BREGUET, A. STEINECKER, J. AGNUS, R. PÉREZ et J. MICHLER. « Nanomanipulation in a scanning electron microscope ». *Journal of Materials Processing Technology* **167** (2-3) (2005), p. 371–382.
- [35] C. J. LAWRENCE. « The mechanics of spin coating of polymer films ». *Physics of Fluids* **31** (10) (1988), p. 2786.
- [36] P. BILLAUD, S. MARHABA, E. COTTANCIN, L. ARNAUD, G. BACHELIER, C. BONNET, N. DEL FATTI, J. LERMÉ, F. VALLÉE, J. L. VIALLE, M. BROYER et M. PELLARIN. « Correlation between the extinction spectrum of a single metal nanoparticle and its electron microscopy image ». *Journal of Physical Chemistry C* **112** (4) (2008), p. 978–982.
- [37] P. A. MIDGLEY et M. WEYLAND. « 3D electron microscopy in the physical sciences: The development of Z-contrast and EFTEM tomography ». *Ultramicroscopy*. T. 96. 3-4. 2003, p. 413–431.
- [38] G. L. ZENG. « Image reconstruction - A tutorial ». *Computerized Medical Imaging and Graphics* **25** (2) (2001), p. 97–103.
- [39] O. ERSÉN, I. FLOREA, C. HIRLIMANN et C. PHAM-HUU. « Exploring nanomaterials with 3D electron microscopy ». *Materials Today* **00** (00) (2015).
- [40] J.-M. JIN. *The Finite Element Method in Electromagnetics, 3rd Edition*. 2014, p. 876.

-
- [41] A. LOMBARDI, M. LOUMAIGNE, A. CRUT, P. MAIOLI, N. DEL FATTI, F. VALLÉE, M. SPUCH-CALVAR, J. BURGİN, J. MAJIMEL et M. TRÉGUER-DELAPIERRE. « Surface plasmon resonance properties of single elongated nano-objects: Gold nanobipyramids and nanorods ». *Langmuir* **28** (24) (2012), p. 9027–9033.
- [42] K. L. KELLY, E. CORONADO, L. L. ZHAO et G. C. SCHATZ. « The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment ». *Journal of Physical Chemistry B* **107** (3) (2003), p. 668–677.
- [43] E. M. LARSSON, J. ALEGRET, M. KÄLL et D. S. SUTHERLAND. « Sensing characteristics of NIR localized surface plasmon resonances in gold nanorings for application as ultrasensitive biosensors ». *Nano Letters* **7** (5) (2007), p. 1256–1263.
- [44] S. LAL, S. LINK et N. J. HALAS. *Nano-optics from sensing to waveguiding*. en. 2007.
- [45] K. C. VERNON, A. M. FUNSTON, C. NOVO, D. E. GÓMEZ, P. MULVANEY et T. J. DAVIS. « Influence of particle-substrate interaction on localized plasmon resonances ». *Nano Letters* **10** (6) (2010), p. 2080–2086.
- [46] L. J. SHERRY, S. H. CHANG, G. C. SCHATZ, R. P. VAN DUYNÉ, B. J. WILEY et Y. XIA. « Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver nanocubes ». *Nano Letters* **5** (10) (2005), p. 2034–2038.
- [47] Y. R. DAVLETSHIN, A. LOMBARDI, M. F. CARDINAL, V. JUVÉ, A. CRUT, P. MAIOLI, L. M. LIZ-MARZÁN, F. VALLÉE, N. D. FATTI et J. C. KUMARADAS. « A quantitative study of the environmental effects on the optical response of gold nanorods ». *ACS Nano* **6** (9) (2012), p. 8183–8193.
- [48] P. ZIJLSTRA, P. M. R. PAULO, K. YU, Q. H. XU et M. ORRIT. « Chemical interface damping in single gold nanorods and its near elimination by tip-specific functionalization ». *Angewandte Chemie - International Edition* **51** (33) (2012), p. 8352–8355.
- [49] F. HACHE, D. RICARD et C. FLYTZANIS. « Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects ». EN. *Journal of the Optical Society of America B* **3** (12) (1986), p. 1647.

- [50] A. KAWABATA et R. KUBO. « Electronic properties of fine metallic particles. II. Plasma resonance absorption ». en. *Journal of the Physical Society of Japan* **21** (9) (1966), p. 1765–1772.
- [51] J. LERMÉ, H. BAIDA, C. BONNET, M. BROYER, E. COTTANCIN, A. CRUT, P. MAIOLI, N. DEL FATTI, F. VALLÉE et M. PELLARIN. « Size dependence of the surface plasmon resonance damping in metal nanospheres ». *Journal of Physical Chemistry Letters* **1** (19) (2010), p. 2922–2928.
- [52] U. KREIBIG et M. VOLLMER. *Optical Properties of Metal Clusters*. T. 25. Springer Series in Materials Science. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 1995.
- [53] S. BERCIAUD, L. COGNET, P. TAMARAT et B. LOUNIS. « Observation of Intrinsic Size Effects in the Optical Response of Individual Gold Nanoparticles ». *Nano Letters* **5** (3) (2005), p. 515–518.
- [54] H. BAIDA, P. BILLAUD, S. MARHABA, D. CHRISTOFILOS, E. COTTANCIN, A. CRUT, J. LERMÉ, P. MAIOLI, M. PELLARIN, M. BROYER, N. DEL FATTI, F. VALLÉE, A. SÁNCHEZ-IGLESIAS, I. PASTORIZA-SANTOS et L. M. LIZ-MARZÁN. « Quantitative determination of the size dependence of surface plasmon resonance damping in single Ag@SiO₂ nanoparticles ». *Nano Letters* **9** (10) (2009), p. 3463–3469.
- [55] V. JUVÉ, M. F. CARDINAL, A. LOMBARDI, A. CRUT, P. MAIOLI, J. PÉREZ-JUSTE, L. M. LIZ-MARZÁN, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. « Size-dependent surface plasmon resonance broadening in nonspherical nanoparticles: Single gold nanorods ». *Nano Letters* **13** (5) (2013), p. 2234–2240.
- [56] E. a. CORONADO et G. C. SCHATZ. « Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach ». *Journal of Chemical Physics* **119** (7) (2003), p. 3926–3934.
- [57] W. KRAUS et G. SCHATZ. « Plasmon resonance broadening in small metal particles ». *The Journal of chemical physics* **79** (12) (1983), p. 6130–6139.

-
- [58] J. J. MOCK, R. T. HILL, A. DEGIRON, S. ZAUSCHER, A. CHILKOTI et D. R. SMITH. « Distance-dependent plasmon resonant coupling between a gold nanoparticle and gold film ». *Nano Letters* **8** (8) (2008), p. 2245–2252.
- [59] M. HU, A. GHOSHAL, M. MARQUEZ et P. G. KIK. « Single particle spectroscopy study of metal-film-induced tuning of silver nanoparticle plasmon resonances ». *Journal of Physical Chemistry C* **114** (16) (2010), p. 7509–7514.
- [60] J. MERTENS, A. L. EIDEN, D. O. SIGLE, F. HUANG, A. LOMBARDO, Z. SUN, R. S. SUNDARAM, A. COLLI, C. TSERKEZIS, J. AIZPURUA, S. MILANA, A. C. FERRARI et J. J. BAUMBERG. « Controlling subnanometer gaps in plasmonic dimers using graphene ». *Nano Letters* **13** (11) (2013), p. 5033–5038.
- [61] D. Y. LEI, A. I. FERNÁNDEZ-DOMÍNGUEZ, Y. SONNEFRAUD, K. APPAVOO, R. F. HAGLUND, J. B. PENDRY et S. A. MAIER. « Revealing plasmonic Gap modes in particle-on-film systems using dark-field spectroscopy ». *ACS Nano* **6** (2) (2012), p. 1380–1386.
- [62] P. NORDLANDER et E. PRODAN. « Plasmon hybridization in nanoparticles near metallic surfaces ». *Nano Letters* **4** (11) (2004), p. 2209–2213.
- [63] F. LE, N. Z. LWIN, J. M. STEELE, M. KÄLL, N. J. HALAS et P. NORDLANDER. « Plasmons in the metallic nanoparticle-film system as a tunable impurity problem ». *Nano Letters* **5** (10) (2005), p. 2009–2013.
- [64] T. G. HABTEYES, S. DHUEY, E. WOOD, D. GARGAS, S. CABRINI, P. J. SCHUCK, a. P. ALIVISATOS et S. R. LEONE. « Metallic adhesion layer induced plasmon damping and molecular linker as a nondamping alternative ». *ACS Nano* **6** (6) (2012), p. 5702–5709.
- [65] T. SIEGFRIED, Y. EKINCI, O. J. F. MARTIN et H. SIGG. « Engineering metal adhesion layers that do not deteriorate plasmon resonances ». *ACS Nano* **7** (3) (2013), p. 2751–2757.
- [66] A. HOGGARD, L.-y. WANG, L. MA, Y. FANG, G. YOU, J. OLSON et Z. LIU. « Using the Plasmon Linewidth To Calculate the Time and Efficiency of Electron Transfer between Gold ». *ACS Nano* **7** (12) (2013), p. 11209–11217.

- [67] B. NIKOOBAKHT et M. a. EL-SAYED. « Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method ». *Chemistry of Materials* **15** (10) (2003), p. 1957–1962.
- [68] W. W. DULEY. « Refractive indices for amorphous carbon ». *The Astrophysical Journal* **287** (1984), p. 694–696.
- [69] N. SAVVIDES. « Optical constants and associated functions of metastable diamond-like amorphous carbon films in the energy range 0.5–7.3 eV ». *Journal of Applied Physics* **59** (12) (1986), p. 4133–4145.
- [70] B. MEDNIKAROV, G. SPASOV, T. BABEVA, J. PIROV, M. SAHATCHIEVA, C. POPOV et W. KULISCH. « Optical properties of diamond-like carbon and nanocrystalline diamond films ». *Journal Of Optoelectronics And Advanced Materials* **7** (3) (2005), p. 1407–1413.
- [71] D. S. KIM, J. HEO, S. H. AHN, S. W. HAN, W. S. YUN et Z. H. KIM. « Real-space mapping of the strongly coupled plasmons of nanoparticle dimers ». *Nano Letters* **9** (10) (2009), p. 3619–3625.
- [72] E. C. LE RU, J. GRAND, I. SOW, W. R. C. SOMERVILLE, P. G. ETCHEGOIN, M. TREGUER-DELAPIERRE, G. CHARRON, N. FÉLIDJ, G. LÉVI et J. AUBARD. « A scheme for detecting every single target molecule with surface-enhanced raman spectroscopy ». *Nano Letters* **11** (11) (2011), p. 5013–5019.
- [73] I. PASTORIZA-SANTOS et L. M. LIZ-MARZÁN. « Synthesis of Silver Nanoprisms in DMF ». *Nano Letters* **2** (8) (2002), p. 903–905.
- [74] A. SÁNCHEZ-IGLESIAS, I. PASTORIZA-SANTOS, J. PÉREZ-JUSTE, B. RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, F. J. GARCÍA DE ABAJO et L. M. LIZ-MARZÁN. « Synthesis and Optical Properties of Gold Nanodecahedra with Size Control ». *Advanced Materials* **18** (19) (2006), p. 2529–2534.
- [75] A. LOMBARDI, M. P. GRZELCZAK, A. CRUT, P. MAIOLI, I. PASTORIZA-SANTOS, L. M. LIZ-MARZÁN, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. « Optical response of individual Au-Ag@SiO₂ heterodimers ». *ACS Nano* **7** (3) (2013), p. 2522–2531.

-
- [76] M. LIU, P. GUYOT-SIONNEST, T. W. LEE et S. K. GRAY. « Optical properties of rodlike and bipyramidal gold nanoparticles from three-dimensional computations ». *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **76** (23) (2007), p. 1–10.
- [77] M. LIU et P. GUYOT-SIONNEST. « Mechanism of silver(I)-assisted growth of gold nanorods and bipyramids ». *Journal of Physical Chemistry B* **109** (47) (2005), p. 22192–22200.
- [78] J. BURGIN, M. LIU et P. GUYOT-SIONNEST. « Dielectric Sensing with Deposited Gold Bipyramids ». *The Journal of Physical Chemistry C* **112** (49) (2008), p. 19279–19282.
- [79] C. FERNÁNDEZ-LÓPEZ, C. MATEO-MATEO, R. A. ÁLVAREZ-PUEBLA, J. PÉREZ-JUSTE, I. PASTORIZA-SANTOS et L. M. LIZ-MARZÁN. « Highly controlled silica coating of PEG-capped metal nanoparticles and preparation of SERS-encoded particles ». *Langmuir* **25** (24) (2009), p. 13894–13899.
- [80] J. BURGIN, I. FLOREA, J. MAJIMEL, A. DOBRI, O. ERSEREN et M. TRÉGUER-DELAPIERRE. « 3D morphology of Au and Au@Ag nanobipyramids ». *Nanoscale* **4** (4) (2012), p. 1299–1303.
- [81] M. LIU et P. GUYOT-SIONNEST. « Synthesis and Optical Characterization of Au/Ag Core/Shell Nanorods ». *The Journal of Physical Chemistry B* **108** (19) (2004), p. 5882–5888.
- [82] J. BECKER, I. ZINS, A. JAKAB, Y. KHALAVKA, O. SCHUBERT et C. SÖNNICHSEN. « Plasmonic focusing reduces ensemble linewidth of silver-coated gold nanorods ». *Nano Letters* **8** (6) (2008), p. 1719–1723.
- [83] O. L. MUSKENS, G. BACHELIER, N. DEL FATTI, F. VALLÉE, A. BRIOUDE, X. JIANG et M.-p. PILENI. « Quantitative Absorption Spectroscopy of a Single Gold Nanorod ». *Journal of Physical Chemistry C* **112** (24) (2008), p. 8917–8921.
- [84] H. BAIDA, D. CHRISTOFILOS, P. MAIOLI, A. CRUT, N. DEL FATTI et F. VALLEE. « Surface plasmon resonance linear and nonlinear response in a single nanorod ». *Proc. SPIE 7033, Plasmonics: Nanoimaging, Nanofabrication, and Their Appli-*

- cations IV*. Sous la dir. de S. KAWATA, V. M. SHALAEV et D. P. TSAI. T. 7033. International Society for Optics et Photonics, 2008, p. 703318–703319.
- [85] E. D. PALIK. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 1985.
- [86] W. L. ERIKSON et S. SINGH. « Polarization properties of Maxwell-Gaussian laser beams ». *Physical Review E* **49** (6) (1994), p. 5778–5786.
- [87] T.-M. LIU, J.-Y. LU, H.-P. CHEN, C.-C. KUO, M.-J. YANG, C.-W. LAI, P.-T. CHOU, M.-H. CHANG, H.-L. LIU, Y.-T. LI, C.-L. PAN, S.-H. LIN, C.-H. KUAN et C.-K. SUN. « Resonance-enhanced dipolar interaction between terahertz photons and confined acoustic phonons in nanocrystals ». *Applied Physics Letters* **92** (9) (2008), p. 093122.
- [88] H. PORTALES, L. SAVIOT, E. DUVAL, M. FUJII, S. HAYASHI, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. « Resonant Raman scattering by breathing modes of metal nanoparticles ». *The Journal of Chemical Physics* **115** (8) (2001), p. 3444.
- [89] N. DEL FATTI, C. VOISIN, F. CHEVY, F. VALLÉE et C. FLYTZANIS. « Coherent acoustic mode oscillation and damping in silver nanoparticles ». *The Journal of Chemical Physics* **110** (23) (1999), p. 11484.
- [90] V. JUVÉ, A. CRUT, P. MAIOLI, M. PELLARIN, M. BROYER, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. « Probing Elasticity at the Nanoscale: Terahertz Acoustic Vibration of Small Metal Nanoparticles ». *Nano Letters* **10** (5) (2010), p. 1853–1858.
- [91] H. E. SAUCEDA, D. MONGIN, P. MAIOLI, A. CRUT, M. PELLARIN, N. D. FATTI, F. VALLÉE et I. L. GARZÓN. « Vibrational Properties of Metal Nanoparticles: Atomistic Simulation and Comparison with Time-Resolved Investigation ». *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (47) (2012), p. 25147–25156.
- [92] M. PELTON, J. E. SADER, J. BURGIN, M. LIU, P. GUYOT-SIONNEST et D. GOSZTOLA. « Damping of acoustic vibrations in gold nanoparticles ». *Nature Nanotechnology* **4** (8) (2009), p. 492–495.
- [93] C. VOISIN, N. DEL FATTI, D. CHRISTOFILOS et F. VALLÉE. « Time-resolved investigation of the vibrational dynamics of metal nanoparticles ». *Applied Surface Science* **164** (1-4) (2000), p. 131–139.

-
- [94] M. F. CARDINAL, D. MONGIN, A. CRUT, P. MAIOLI, B. RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, J. PÉREZ-JUSTE, L. M. LIZ-MARZÁN, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. « Acoustic Vibrations in Bimetallic Au@Pd Core-Shell Nanorods ». *The Journal of Physical Chemistry Letters* **3** (5) (2012), p. 613–619.
- [95] T. STOLL, P. MAIOLI, A. CRUT, J. BURGİN, P. LANGOT, M. PELLARIN, A. SÁNCHEZ-IGLESIAS, B. RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, L. M. LIZ-MARZÁN, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. « Ultrafast Acoustic Vibrations of Bimetallic Nanoparticles ». *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (3) (2015), p. 1591–1599.
- [96] D. MONGIN, V. JUVÉ, P. MAIOLI, A. CRUT, N. DEL FATTI, F. VALLÉE, A. SÁNCHEZ-IGLESIAS, I. PASTORIZA-SANTOS et L. M. LIZ-MARZÁN. « Acoustic Vibrations of Metal-Dielectric Core-Shell Nanoparticles ». *Nano Letters* **11** (7) (2011), p. 3016–3021.
- [97] T. A. MAJOR, A. CRUT, B. GAO, S. S. LO, N. DEL FATTI, F. VALLÉE et G. V. HARTLAND. « Damping of the acoustic vibrations of a suspended gold nanowire in air and water environments ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (12) (2013), p. 4169–4176.
- [98] K. YU, P. ZIJLSTRA, J. E. SADER, Q.-H. XU et M. ORRIT. « Damping of Acoustic Vibrations of Immobilized Single Gold Nanorods in Different Environments ». *Nano Letters* **13** (6) (2013), p. 2710–2716.
- [99] H. LAMB. « On the Vibrations of an Elastic Sphere ». *Proceedings of the London Mathematical Society* **s1-13** (1) (1881), p. 189–212.
- [100] A. CRUT, P. MAIOLI, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. « Time-domain investigation of the acoustic vibrations of metal nanoparticles: Size and encapsulation effects ». *Ultrasonics* **56** (2015), p. 98–108.
- [101] M. HU, X. WANG, G. V. HARTLAND, P. MULVANEY, J. P. JUSTE et J. E. SADER. « Vibrational Response of Nanorods to Ultrafast Laser Induced Heating: Theoretical and Experimental Analysis ». *Journal of the American Chemical Society* **125** (48) (2003), p. 14925–14933.

- [102] L. D. LANDAU, L. P. PITAEVSKII, A. M. KOSEVICH et E. LIFSHITZ. *Theory of Elasticity*. Elsevier, 1975, p. 195.
- [103] M. HU, P. HILLYARD, G. V. HARTLAND, T. KOSEL, J. PEREZ-JUSTE et P. MULVANEY. « Determination of the Elastic Constants of Gold Nanorods Produced by Seed Mediated Growth ». *Nano Letters* **4** (12) (2004), p. 2493–2497.
- [104] M. PERNER, S. GRESILLON, J. MÄRZ, G. von PLESSEN, J. FELDMANN, J. PORSTENDORFER, K.-J. BERG et G. BERG. « Observation of Hot-Electron Pressure in the Vibration Dynamics of Metal Nanoparticles ». *Physical Review Letters* **85** (4) (2000), p. 792–795.
- [105] B. DACOSTA FERNANDES, M. SPUCH-CALVAR, H. BAIDA, M. TRÉGUER-DELAPIERRE, J. OBERLÉ, P. LANGOT et J. BURGIN. « Acoustic Vibrations of Au Nanobipyramids and their Modification under Ag Deposition: a Perspective for the Development of Nanobalances ». *ACS Nano* **7** (9) (2013), p. 7630–7639.
- [106] A. CRUT, V. JUVÉ, D. MONGIN, P. MAIOLI, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. « Vibrations of spherical core-shell nanoparticles ». *Physical Review B* **83** (20) (2011), p. 205430.
- [107] D. CHAKRABORTY, E. van LEEUWEN, M. PELTON et J. E. SADER. « Vibration of Nanoparticles in Viscous Fluids ». *The Journal of Physical Chemistry C* **117** (16) (2013), p. 8536–8544.
- [108] V. JUVÉ, M. SCARDAMAGLIA, P. MAIOLI, A. CRUT, S. MERABIA, L. JOLY, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. « Cooling dynamics and thermal interface resistance of glass-embedded metal nanoparticles ». *Physical Review B* **80** (19) (2009), p. 1–6.
- [109] T. STOLL, P. MAIOLI, A. CRUT, S. RODAL-CEDEIRA, I. PASTORIZA-SANTOS, F. VALLÉE et N. DEL FATTI. « Time-Resolved Investigations of the Cooling Dynamics of Metal Nanoparticles: Impact of Environment ». *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (22) (2015), p. 12757–12764.
- [110] R. H. FOWLER et L. NORDHEIM. « Electron Emission in Intense Electric Fields ». *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **119** (781) (1928), p. 173–181.

-
- [111] C.-J. CHIANG, K. X. LIU et J. P. HERITAGE. « Optically stimulated picosecond field emission pulses from gated p-silicon field emitter arrays ». *Applied Physics Letters* **90** (8) (2007), p. 083506.
- [112] J. ZHU, Z. YU, G. F. BURKHARD, C.-M. HSU, S. T. CONNOR, Y. XU, Q. WANG, M. McGEHEE, S. FAN et Y. CUI. « Optical absorption enhancement in amorphous silicon nanowire and nanocone arrays. » *Nano letters* **9** (1) (2009), p. 279–282.
- [113] S. PISCANEC, M. CANTORO, A. C. FERRARI, J. A. ZAPIEN, Y. LIFSHITZ, S. T. LEE, S. HOFMANN et J. ROBERTSON. *Raman spectroscopy of silicon nanowires*. 2003.
- [114] B. MAZUMDER, A. VELLA, B. DECONIHOUT et T. AL-KASSAB. « Evaporation mechanisms of MgO in laser assisted atom probe tomography ». *Ultramicroscopy* **111** (6) (2011), p. 571–575.
- [115] E. W. MÜLLER, J. A. PANITZ et S. B. McLANE. « The Atom-Probe Field Ion Microscope ». *Review of Scientific Instruments* **39** (1) (1968), p. 83.
- [116] E. P. SILAEVA, L. ARNOLDI, M. L. KARAHKA, B. DECONIHOUT, A. MENAND, H. J. KREUZER et A. VELLA. « Do Dielectric Nanostructures Turn Metallic in High-Electric dc Fields? » *Nano Letters* **14** (11) (2014), p. 6066–6072.
- [117] T. F. KELLY, A. VELLA, J. H. BUNTON, J. HOUARD, E. P. SILAEVA, J. BOGDANOWICZ et W. VANDERVORST. « Laser pulsing of field evaporation in atom probe tomography ». *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **18** (2) (2014), p. 81–89.
- [118] J. BOGDANOWICZ, M. GILBERT, N. INNOCENTI, S. KOELLING, B. VANDERHEYDEN et W. VANDERVORST. « Light absorption in conical silicon particles ». *Optics Express* **21** (3) (2013), p. 3891.
- [119] N. WANG, Y. CAI et R. ZHANG. « Growth of nanowires ». *Materials Science and Engineering: R: Reports* **60** (1-6) (2008), p. 1–51.
- [120] X. ZHAO, C. M. WEI, L. YANG et M. Y. CHOU. « Quantum Confinement and Electronic Properties of Silicon Nanowires ». *Physical Review Letters* **92** (23) (2004), p. 236805.

- [121] H. YU, J. LI, R. A. LOOMIS, L.-W. WANG et W. E. BUHRO. « Two- versus three-dimensional quantum confinement in indium phosphide wires and dots. » *Nature materials* **2** (8) (2003), p. 517–520.
- [122] J. GIBLIN, F. VIETMEYER, M. P. McDONALD et M. KUNO. « Single nanowire extinction spectroscopy ». *Nano Letters* **11** (8) (2011), p. 3307–3311.
- [123] A. DEROUET. « Dynamique d’émission de champ photo-assistée à partir de nanofils de silicium individuels ». Thèse de doct. 2014.
- [124] F. VIETMEYER, M. P. McDONALD et M. KUNO. « Single Nanowire Microscopy and Spectroscopy ». *The Journal of Physical Chemistry C* **116** (23) (2012), p. 12379–12396.
- [125] M. CHOUËIB, R. MARTEL, C. S. COJOCARU, A. AYARI, P. VINCENT et S. T. PURCELL. « Current saturation in field emission from H-passivated Si nanowires ». *ACS Nano* **6** (8) (2012), p. 7463–7471.
- [126] M. S. GUDIKSEN, J. WANG et C. M. LIEBER. « Size-Dependent Photoluminescence from Single Indium Phosphide Nanowires ». *The Journal of Physical Chemistry B* **106** (16) (2002), p. 4036–4039.
- [127] J.-C. BLANCON, M. PAILLET, H. N. TRAN, X. T. THAN, S. A. GUEBROU, A. AYARI, A. S. MIGUEL, N.-M. PHAN, A.-A. ZAHAB, J.-L. SAUVAJOL, N. D. FATTI et F. VALLÉE. « Direct measurement of the absolute absorption spectrum of individual semiconducting single-wall carbon nanotubes. » *Nature communications* **4** (2013), p. 2542.
- [128] Y. C. LIU, J. H. HSIEH et S. K. TUNG. « Extraction of optical constants of zinc oxide thin films by ellipsometry with various models ». *Thin Solid Films* **510** (1-2) (2006), p. 32–38.
- [129] E. SHAVIV, O. SCHUBERT, M. ALVES-SANTOS, G. GOLDONI, R. DI FELICE, F. VALLÉE, N. DEL FATTI, U. BANIN et C. SÖNNICHSEN. « Absorption properties of metal-semiconductor hybrid nanoparticles. » *ACS nano* **5** (6) (2011), p. 4712–9.

- [130] P. KUSCH, S. BREUER, M. RAMSTEINER, L. GEELHAAR, H. RIECHERT et S. REICH. « Band gap of wurtzite GaAs: A resonant Raman study ». *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **86** (7) (2012), p. 075317.
- [131] D. MONGIN, E. SHAVIV, P. MAIOLI, A. CRUT, U. BANIN, N. DEL FATTI et F. VALLÉE. « Ultrafast photoinduced charge separation in metal-semiconductor nanohybrids ». *ACS Nano* **6** (8) (2012), p. 7034–7043.
- [132] A. D. RAKIC, A. B. DJURIŠIĆ, J. M. ELAZAR et M. L. MAJEWSKI. « Optical Properties of Metallic Films for Vertical-Cavity Optoelectronic Devices ». EN. *Applied Optics* **37** (22) (1998), p. 5271–5283.

Résumé

La réponse optique de nano-objets métalliques et semi-conducteurs a été étudiée par spectroscopie par modulation spatiale (SMS), une technique permettant de détecter des nano-objets individuels et d'en mesurer quantitativement la section efficace d'extinction. Dans le cadre de ce travail, nous avons systématiquement corrélié ces mesures optiques à une caractérisation bi- voire tridimensionnelle de leur morphologie, permettant une comparaison précise des mesures avec des simulations numériques.

Le premier volet de cette thèse décrit une étude détaillée de l'effet de la déposition de nano-objets métalliques de forme allongée (nanobâtonnets et nanobipyramides) sur un substrat absorbant. Nos expériences montrent qu'elle conduit à un élargissement de la résonance plasmon de surface, dont l'ampleur dépend fortement de la forme et de l'encapsulation des nano-objets. Ces observations sont interprétées grâce à la combinaison de simulations numériques avec la caractérisation par tomographie électronique de l'orientation des nano-objets au-dessus du substrat et de la distance les séparant.

En combinant la SMS avec une approche pompe-sonde, nous avons pu mesurer la réponse ultrarapide de nano-bipyramides d'or individuelles, qui contient une contribution de plusieurs de leurs modes de vibration, permettant d'accéder à leur fréquence et taux d'amortissement. Nous nous sommes en particulier attachés à l'effet d'une encapsulation diélectrique des bipyramides sur leurs facteurs de qualité vibrationnels.

La plupart des études antérieures utilisant la SMS ont considéré des nano-objets de dimension inférieure aux longueurs d'onde lumineuses. Au cours de cette thèse, nous avons étendu l'application de la SMS à des nano-objets très allongés avec une dimension micrométrique (nanofils et nanopointes), dans le but notamment d'obtenir des informations sur leur profil d'absorption, une information essentielle pour l'interprétation d'expériences d'émission électronique (effet de champ) ou ionique (tomographie de sonde atomique). Les

réponses optiques de différents nanofils semi-conducteurs ont pu être mesurées et comparées à des calculs basés sur la théorie de Mie. De plus, l'interaction entre une nanoparticule d'or et un nanofil semi-conducteur a également été caractérisée. L'acquisition d'images SMS sur des nano-pointes métalliques et semi-conductrices de morphologies proches a conduit à des profils d'extinction très différents et potentiellement riches en information.

Summary

The optical response of metallic and semi-conductor nano-objects has been studied by spatial modulation spectroscopy (SMS), a technique allowing to detect single nano-objects and to quantitatively measure their extinction cross-sections. During my thesis, we have systematically correlated these optical measurements with the 2D or 3D characterization of their morphology, allowing a precise comparison of the measurements with numerical simulations.

The first part of my PhD thesis describes a detailed study of the effect of the deposition of elongated nano-objects on an absorbing substrate. Our experiments show a spectral broadening of the surface plasmon resonance, whose extent highly depends on the shape and the encapsulation of the nano-objects. These observations have been interpreted thanks to the combination of numerical simulations with the characterization by electronic tomography of the orientation of the nano-objects above the substrate and the distance separating them.

By combining SMS with a pump-probe approach, we were able to measure the ultra-fast response of single gold nano-bipyramids. This response contains a contribution from several vibration modes, allowing extraction of their frequencies and damping times. In particular, we have addressed the effect of a dielectric encapsulation of bipyramids on their vibrational quality factors.

Most of the previous studies using the SMS considered nano-objects of dimension smaller than the light wavelength. During this thesis, we extended the use of SMS to very elongated nano-objects with a micrometric dimension (nanowires and nanotips), with the goal of obtaining information on their absorption profile, as required to interpret electronic (field effect) or ionic (atom-probe tomography) emission experiments. The optical responses of different semi-conductor nanowires were measured and compared with cal-

culations based on Mie theory. Moreover, the interaction between a gold nanoparticle and a semi-conductor nanowire was also characterized. The acquisition of SMS images of metallic and semi-conductor nano-tips of close morphology has led to very different extinction profiles, potentially rich in information.